



Dimensionamento de um Reator de Pirólise de Leito Fluidizado Borbulhante para Produção de Bio Óleo

RUI PEDRO SANTOS GONÇALVES

novembro de 2017

Agradecimentos

Durante todo o percurso académico foram várias as pessoas que me apoiaram e ajudaram na conclusão do Mestrado, contudo gostaria de agradecer a algumas especialmente:

Aos meus pais pelo apoio imprescindível neste percurso, sem eles chegar a este momento não seria possível

Às minhas orientadoras Doutora Albina Sá Ribeiro e Doutora Maria Paula Neto Pimenta pela disponibilidade académica e pessoal na ajuda da realização e conclusão da tese.

Aos meus colegas, por me proporcionarem um excelente ambiente académico e social.

Por fim, a todas as pessoas que me fizeram, de alguma maneira, crescer e aprender a todos os níveis.

Resumo

O intuito deste trabalho consistiu no dimensionamento de um reator de pirólise de leito fluidizado borbulhante cujo principal objetivo é a produção de bio-óleo. Para tal, foi necessário escolher o tipo de biomassa adequada, o reator adequado e estudar as condições de operação que maximizam a produção desejada.

A biomassa selecionada foi o *Miscanthus sinensis*, um tipo de biomassa com bastante capacidade de utilização e já com algum trabalho experimental realizado. O reator escolhido foi o de leito fluidizado borbulhante, devido ao facto de obter um maior rendimento para o componente desejado (bio-óleo), ter uma configuração simples e o seu *scale up* ser possível. As condições operatórias escolhidas basearam-se em trabalho experimental publicado na literatura. O caudal mássico de biomassa a usar foi de 100 g/min. A temperatura de operação do reator será de 500°C, o meio fluidizante foi azoto com uma velocidade superficial de 0,3 m/s, o sólido inerte selecionado foi areia.

O rendimento obtido através do conhecimento da composição elementar da biomassa e utilizando o método proposto por Neves para a previsão de componentes voláteis para o bio-óleo foi de 58,4%, um valor típico para este processo. Os gases não condensáveis apresentaram um rendimento de 23,6% e o carbonizado tem um rendimento de 19,4% (em base seca). Para que este processo ocorra é necessária uma potência térmica total de 4,26 kW. O reator funciona nas condições desejadas, ou seja, ocorre fluidização e borbulhamento e não ocorre o fenómeno de *slugging*. Este tem 0,25m de diâmetro e 0,55m de altura. Por outro lado, nenhum tipo de partículas é arrastado para fora do reator antes da reação e o carbonizado consegue ser separado totalmente apenas com o ciclone dimensionado. Existe ainda um condensador de tubos concêntricos com uma área de transferência de calor de 0,278 m².

Palavras-chave: pirólise, bio-óleo, reator de leito fluidizado borbulhante, biomassa.

Abstract

The purpose of the present work is the design of a bubbling bed pyrolysis reactor, whose main objective is the production of bio oil. To perform this, it is necessary to choose the type of suitable biomass, the appropriate reactor and to study the operating conditions that maximize the desired production.

The selected biomass was *Miscanthus sinensis*, a type of biomass with enough capacity of use and already with some experimental work. The reactor chosen was a bubbling fluidized bed, because it allows obtaining a higher yield for the desired component (bio oil), has a simple configuration and its scale up is relatively easy. The operating conditions chosen were based on experimental work already done. The biomass mass flow rate to be used is 100 g/min. The reactor temperature will be 500 °C, the fluidizing medium will be nitrogen at a superficial velocity of 0,3 m/s, the inert chosen was sand.

The yield obtained through the knowledge of the elemental composition of the biomass and using the method proposed by Neves for the prediction of volatile components for the bio oil was 58,4%, a typical value for this process. The non-condensable gases have a yield of 23,6% and the char has a yield of 19,4% (dry basis). For this process to occur, a total thermal power of 4,26 kW is required. The reactor operates under the desired conditions, fluidization and bubbling occurs and the phenomenon of slugging does not. The reactor has 0,25m in diameter and 0,55m in height. On the other hand, no kind of particles are drawn out of the reactor prior to the reaction and the char can be totally separated with the dimensioned cyclone. There is also a concentric tube heat exchanger with a heat transfer area of 0.278 m².

Keywords: pyrolysis, bio-oil, bubbling bed reactor, biomass.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Situação Energética Mundial	1
1.2. Enquadramento do Trabalho	3
1.3. Objetivos do Trabalho	4
1.4. Organização da Dissertação	4
2. Biomassa.....	7
2.1. Caracterização da Biomassa	8
2.2. Propriedades da Biomassa	11
2.2.1. Composição	11
2.2.2. Poder Calorífico	13
2.3. Tipos de Tratamento da Biomassa	14
2.3.1. Métodos Bioquímicos	15
2.3.2. Métodos Químicos (Produção de Biodiesel)	15
2.3.3. Métodos Termoquímicos	16
3. Pirólise.....	19
3.1. Tipos de Reatores	23
3.1.1. Leito Fluidizado Circulante	24
3.1.2. Cone Rotativo	25
3.1.3. Pirolisador Ablativo	26
3.2. Tipos de Pirólise	28
3.3. Condições Operatórias que afetam o Processo	30
3.3.1. Transferência de Calor	30
3.3.2. Fornecimento de Calor	31
3.3.3. Temperatura de Reação.....	32
3.3.4. Tempo de Residência.....	33
3.3.5. Preparação da Alimentação e sua Composição.....	35
3.3.6. Recolha de Líquidos	36
4. Pirólise Rápida - Estado da Arte	37
4.1. Trabalho Experimental/Teórico acerca de Pirólise Rápida	37
4.2. Fluidização	44
4.3. Estudos sobre Leito Fluidizado Borbulhante	50
5. Dimensionamento do Reator	63
5.1. Condições Operatórias	63
5.2. Balanços de Massa	65
5.3. Hidrodinâmica	66
5.4. Balanço de Energia	70

5.5. Equipamentos Anexos	73
6. Conclusão	81
Bibliografia.....	83
Anexos.....	95

Índice de Figuras

Figura 1.1: Utilização de energia elétrica a nível mundial (dados e previsões futuras). Adaptado de [2]	2
Figura 1.2: Distribuição percentual da proveniência da energia elétrica em Portugal em 2016.	3
Figura 2.1: Célula vegetal [5]	9
Figura 2.2: Estrutura molecular da celulose [4].	9
Figura 2.3: Fórmula estrutural do xilano [4].	10
Figura 2.4: Representação molecular da lenhina [6].	11
Figura 3.1: Bio-óleo [4]	19
Figura 3.2: Variação do rendimento de cada uma das fases com a temperatura na pirólise de um tipo de madeira. Adaptado de [15]	23
Figura 3.3: Reator de leito fluidizado circulante. Adaptado de [3].	25
Figura 3.4: Reator de cone rotativo. Adaptado de [4].	26
Figura 3.5: Reator ablativo. Adaptado de [7].	27
Figura 3.6: Processo pirolítico em leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [7].	29
Figura 4.1: Rendimento de pirólise da celulose com a temperatura [24]	37
Figura 4.2: Rendimento de pirólise da celulose com o caudal volumétrico do gás de arraste.	38
Figura 4.3: Comparação de rendimentos entre o reator ablativo e o reator de leito fluidizado [26]	41
Figura 4.4: Resultados experimentais vs. previsões teóricas do trabalho de Blanco e Chejne [1]	41
Figura 4.5: Rendimento dos principais componentes obtidos por pirólise rápida de lodo de esgoto [27]	42
Figura 4.6: Leito fixo, Leito fluidizado, Leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [31].	45
Figura 4.7: Fluidização de slug axial e slug plano [31].	45
Figura 4.8: Leito fluidizado turbulento [31].	46
Figura 4.9: Gráfico que relaciona a velocidade terminal adimensional com o diâmetro de partícula adimensional [32].	50
Figura 4.10: Reator de leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [4]	50
Figura 4.11: Efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos por pirólise. [36] ...	52
Figura 4.12: Efeito do tamanho das partículas no rendimento de cada uma das fases obtidas.	52
Figura 4.13: Esquema de correntes do reator	58
Figura 5.1: Proporções de um separador ciclónico. [65]	73
Figura 5.2: Pontos de ebulição de diferentes componentes do bio-óleo. Adaptado de [69].	77
Figura 5.3: Diagrama Processual	79
Figura B.1.1: Tabelas com valores de PCI [57]	111
Figura B.2.1: Propriedades físicas do azoto à pressão atmosférica [59].	112

Figura B.3.1: Calor específico molar médio entre $t^{\circ}\text{C}$ e 25°C [62].....	114
Figura B.3.2: Valores das constantes a e m a usar no cálculo do coeficiente médio de transferência de calor em convecção natural [64].....	114
Figura B.3.3: Propriedades do ar a 1 atm [64]	114
Figura B.4.1: Propriedades físicas de diferentes gases à pressão atmosférica [59]	118
Figura B.4.2: Ábaco de determinação de viscosidades de gases [64].	118
Figura B.4.3: Valores de esfericidade típicos para o carvão [32].	118
Figura B.4.4: Densidade do carbonizado. Adaptado de [76]	119
Figura B.5.1: Parâmetros para o cálculo de calores específicos molares de gases [72].....	120
Figura B.5.2: Propriedades físicas da água [64]	121
Figura B.5.3: Valores típicos de coeficientes globais de transferência de calor [77]	121

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Quadro-resumo acerca dos principais processos termoquímicos [4].....	18
Tabela 3.1: Composição típica do bio-óleo [8].	20
Tabela 3.2: Quadro resumo sobre reatores de pirólise rápida [11, 15].	27
Tabela 3.3: Fatores operatórios para a maximização de um determinado produto [4].....	32
Tabela 4.1: Parâmetros encontrados para a correlação empírica e respetivo coeficiente de correlação.....	42
Tabela 4.2: Intervalos de velocidade, tipo de fluidização e característica do leito [33].	47
Tabela 4.3: Quadro resumo sobre o reator de leito fluidizado borbulhante [11, 15].	51
Tabela 5.1: Propriedades da biomassa escolhida [48].	64
Tabela 5.2: Relações biomassa/inerte usadas em diferentes experimentos.	65
Tabela 5.3: Resultados obtidos através do método proposto por Neves et al. [41]	66
Tabela 5.4: Propriedades físicas dos componentes a usar a 500°C [59] [60].....	68
Tabela 5.5: Fatores multiplicativos [65]	74
Tabela 5.6: Dimensões do ciclone encontradas	75
Tabela 5.7: Dimensões da tremonha.....	76
Tabela A.4.1: Conversão de base total em base daf.	103
Tabela A.5.1: Dimensões do ciclone	106
Tabela A.5.2: Cálculo da viscosidade ponderada	106
Tabela A.5.3: Cálculo da densidade ponderada	107
Tabela A.7.1: Caudal mássico de cada componente da fase gasosa	109
Tabela A.7.2: Entalpia específica de gases	109
Tabela A.7.3: Propriedades físicas da água [64]	110
Tabela B.2.1: Relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de orifício [32].....	112
Tabela B.3.1: Parâmetros do modelo de Kirov [47].	113

Lista de Abreviaturas

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

FTIR - Espectroscopia de infravermelhos

GC-MS - Cromatografia gasosa e espectrometria de massa

ICFAR - *Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources*

ISO - *International Organization for Standardization*

PCI - Poder calorífico inferior

PCS - Poder calorífico superior

Lista de Símbolos

Símbolos

A - Área - m^2

Ar - Número de Arquimedes - Adimensional

C - Coeficiente de orifício - Adimensional

c_p - Calor específico - $kJ/kg.k$

d - Diâmetro - m

D - Diâmetro (equipamentos) - m

D_{eq} - Diâmetro equivalente - m

E - Fluxo - $kg/(m^2.s)$

F - Fator de correção de temperatura - Adimensional

g - Aceleração da gravidade - $9,81 m/s^2$

H - Altura do leito - m

h - Entalpia específica - kJ/kg

$h_{conv.}$ - Coeficiente pelicular de transferência de calor por convecção natural - $W/(m^2.K)$

k - Condutividade térmica - $W/(m.K)$

L - Comprimento - m

\dot{m} - Caudal mássico - kg/s

m - Massa - kg

N - Número de orifícios por unidade de área - m^{-2}

N_e - Número de espiras do ciclone - Adimensional

Pr - Número de Prandtl - Adimensional

Q - Potência térmica - W

R - Resistência térmica - $(m^2 \cdot ^\circ C)/W$

Re - Número de Reynolds - Adimensional

RE - Razão estequiométrica - Adimensional

r - Raio - m

T - Temperatura - $^\circ C$ ou K

U - Coeficiente global de transferência de calor - $W/(m^2 \cdot K)$

u - Velocidade - m/s

\dot{v} - Caudal volumétrico - m^3/s

v_t - Velocidade terminal - m/s

x - Título - Adimensional

y - Fração mássica - Adimensional

Letras Gregas

β - Coeficiente de expansão volumétrica - Adimensional

Δp - Queda de pressão - Pa

Δx - Espessura - m

ε - Porosidade - Adimensional

ε_q - Emissividade - Adimensional

η - Rendimento - Adimensional

μ - Viscosidade dinâmica - Pa.s

ρ - Massa volúmica - kg/m^3

σ - Constante de Stefan-Boltzmann - $5,67 \times 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$

Φ - Esfericidade - Adimensional

Lista de Índices

Ash - Cinza

b - Leito

bio - Biomassa

bio-óleo - Bio-óleo

BV- Bolha

C - Carbono

c - Ciclone

CH₄ - Metano

char - Carbonizado

char , F - cinzas do combustível em base seca e sem cinzas

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

Comb. - Combustível

C_xH_y - Fração pesada modelada como etileno

daf - Base seca sem cinzas

db - Base seca

dist. - Distribuidor

eq - Equivalente

exp. - Específico

ext. - Externo

f - Fluido

FC - Carbono fixo

fe - Fluido frio à entrada

fixo - Leito Fixo

fs - Fluido frio à saída

H - Hidrogénio elementar

H₂ - Hidrogénio

H₂O - Água

i - Interno

i , F - produto i em base seca e sem cinzas

j , i - elemento no j no produto i (kg j / kg i)

l - Líquido

lat. - Lateral

lm - Logarítmico médio

mf - Mínima de fluidização

ms - Mínima de *slugging*

N - Azoto

O - Oxigénio

or - Orifício

p - Partícula

pe - Parede externa

qe- Fluido quente à entrada

qs- Fluido quente à saída

r - Reator

R- Reduzida adimensional

RC - Carbonizado relativamente à fase orgânica

reac. - Reator

RG - Gás relativamente à fase orgânica

rv - Residência Adimensional

t - Terminal

tar - Fase Orgânica

v - Vapor

V - Voláteis

1. Introdução

O uso racional dos recursos naturais é cada vez um tema mais em voga na vida quotidiana das populações. Um desses recursos é a energia renovável que além de ser cada vez mais utilizada para a satisfação das necessidades crescentes, permite também minimizar as preocupações ambientais relativamente ao uso dos combustíveis fósseis [1]. A crise energética existente é o resultado da crescente requisição de combustíveis fósseis, o que também está relacionado com os recentes avanços económicos e industriais de países como China e Índia, entre outros, que são importadores destes combustíveis. O aumento do custo dos combustíveis no passado recente evidenciou, claramente, que as opções da utilização da biomassa para a produção de combustíveis poderiam ser mais competitivas durante períodos de utilização crescente [1].

1.1. Situação Energética Mundial

Segundo o Conselho Mundial de Energia, a tecnologia tornou-se um dos principais impulsionadores do desenvolvimento económico e social. O rápido avanço da tecnologia da informação em todo o mundo transformou não só a maneira como a população pensa, mas também a maneira como atua. Escusado será dizer que praticamente todas as tecnologias funcionam com energia elétrica e, portanto, a utilização desta fonte de energia está a aumentar rapidamente, de tal forma que o total de fornecimento da energia primária cresce, mas infelizmente, de forma mais acelerada. O crescimento da população sempre foi e continuará a ser um dos principais impulsionadores da demanda energética, juntamente com o desenvolvimento económico e social.

Em Portugal, 2012 foi um ano anómalo no que diz respeito à utilização de energia. Devido às medidas de eficiência implementadas nos últimos anos, mas também devido à recessão económica, o consumo de eletricidade em Portugal caiu 3,6%, nesse ano, passando para 49,1 tWh (redução de 6% da utilização de eletricidade em relação a 2010 e 2011). Também foi um ano extremamente seco, o quinto ano mais árido dos últimos 80 anos, portanto, devido à redução da produção de energia através da fonte hídrica, a contribuição renovável para o total de energia diminuiu 17% em relação a 2011.

Na figura 1.1, encontra-se um gráfico da evolução da utilização de energia elétrica a nível mundial e previsões futuras [2].

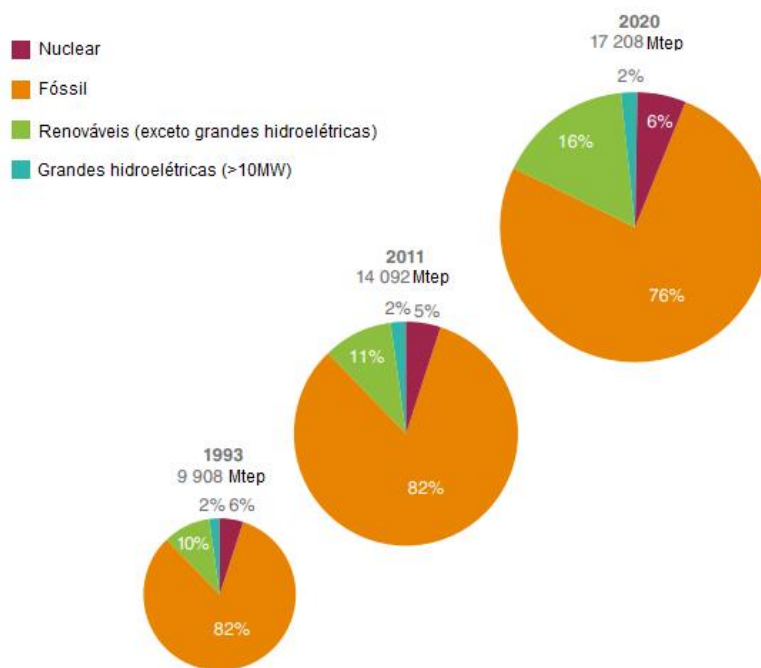


Figura 1.1: Utilização de energia elétrica a nível mundial (dados e previsões futuras). Adaptado de [2]

Como se pode observar na figura 1.1, a utilização de fontes fósseis para a obtenção de energia tem-se mantido constante no passado, mas com a evolução de técnicas, tecnologias e a consciencialização das populações, a tendência é de diminuição. Com essa diminuição, as fontes renováveis de obtenção de energia têm vindo a ganhar terreno. As restantes formas de obtenção de energia têm a tendência de se manterem constantes ao longo do tempo.

Na figura 1.2, apresenta-se um gráfico circular onde estão dispostas as diferentes origens da energia elétrica consumida em Portugal para o ano de 2016.

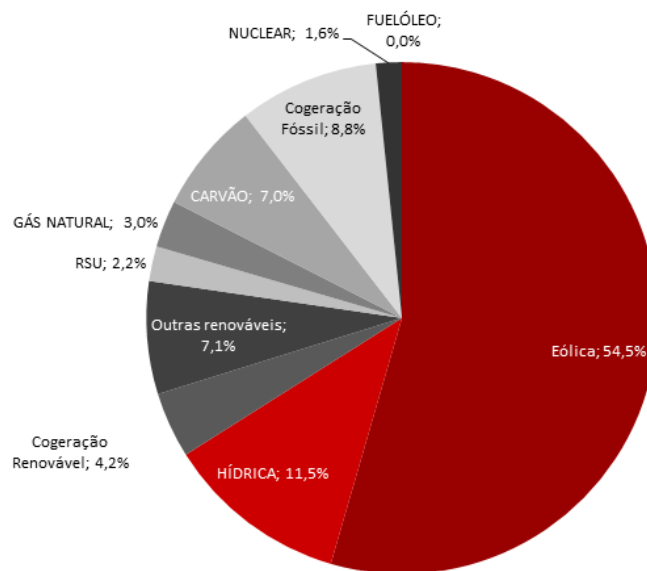


Figura 1.2: Distribuição percentual da proveniência da energia elétrica em Portugal em 2016.

Como se pode constatar pela figura 1.2, Portugal é um país onde as necessidades energéticas são maioritariamente satisfeitas por meios renováveis o que é benéfico para a pegada de carbono do país e assim as emissões de gases de efeito de estufa são também reduzidas. A energia eólica e a hídrica são as maiores contribuidoras para tal feito apesar do grande número de horas de sol que o país possui, o que levaria a pensar que a energia solar seria uma grande contribuidora [1].

1.2. Enquadramento do Trabalho

A bioenergia é um conceito que compreende vários tipos de obtenção de energia a partir de meios renováveis. Utilizando a enorme variedade de matérias-primas de origem biológica e por numerosas tecnologias de conversão é possível criar calor, energia, biocombustíveis líquidos e gasosos. O termo "biomassa tradicional" refere-se principalmente a resíduos de lenha, carbonizado vegetal e agrícolas, utilizados na cozinha doméstica e na iluminação e aquecimento em países em desenvolvimento. O uso industrial de matérias-primas para produção de celulose, papel, tabaco, ferro gusa, gera subprodutos como casca, aparas de madeira, licor negro, resíduos agrícolas, que podem ser convertidos em biocombustíveis [2].

A percentagem de bioenergia no fornecimento total de energia primária foi estimada em cerca de 10% em 1990. Entre 1990 e 2010, a oferta de bioenergia aumentou de 38 para 52EJ (exajoule) como resultado da crescente demanda de energia. Novas políticas têm sido

adotadas para aumentar a participação das energias renováveis e os recursos energéticos nativos. No entanto, é difícil fazer comparações precisas com números anteriores devido à baixa disponibilidade e ao baixo nível de padronização de dados. Os combustíveis produzidos a partir de carbonizado também podem ser usados fora do setor de transporte, como por exemplo no aquecimento em países em desenvolvimento. Em muitos países em desenvolvimento, os impactos na saúde e as preocupações locais com a qualidade do ar impulsionaram o uso de combustíveis limpos. A substituição da biomassa tradicional ou combustíveis sólidos por gás de petróleo liquefeito (GPL) tem sido o foco de programas de ajuda internacional. O gás de petróleo liquefeito, no entanto, é um derivado do petróleo - e, portanto, é afetado pela despesa, pela volatilidade dos preços do petróleo bruto e é um recurso não renovável.

Nas últimas décadas, vários cientistas investigaram a biometanação. Este processo ocorre quando o material orgânico é convertido em biogás pela ação de microrganismos em condições anaeróbias. Estes degradam a matéria orgânica através de cascatas de conversões bioquímicas para metano e dióxido de carbono. A fermentação e as vias termoquímicas como a pirólise (processo no qual existe uma decomposição termoquímica da biomassa numa gama de produtos úteis) permitem a conversão da biomassa em biocombustíveis como fontes de energia alternativas [3].

Por oposição a outras fontes de energia renovável que permitem obter energia, a biomassa representa a única fonte que permite obter combustíveis sólidos, líquidos e gasosos [4].

1.3. Objetivos do Trabalho

O intuito deste trabalho consiste no dimensionamento de um reator de pirólise de leito fluidizado borbulhante para a produção de bio-óleo. Para tal, escolheu-se a matéria prima adequada (*Miscanthus sinensis*) tendo em atenção a existência de dados para o dimensionamento referido: o tipo de reator, as condições de operação que possam maximizar a produção desejada (tamanho de partícula, temperatura de operação, tempo de residência). Para além do reator foi necessário dimensionar todos os outros equipamentos que permitam o funcionamento da instalação e a obtenção do produto pretendido nas melhores condições (ciclone, condensador, tremonha).

1.4. Organização da Dissertação

Tendo em conta o objetivo do trabalho, este primeiro capítulo pretende fazer o enquadramento do tema. No capítulo dois, será descrita a matéria prima utilizada - a biomassa - através da sua definição, da sua caracterização química e dos seus tratamentos. No terceiro capítulo, será descrito o processo de pirólise, apresentando os diferentes tipos de pirólise, as

fases resultantes, os fatores que a influenciam e os tipos reatores passíveis de serem utilizados. No capítulo quarto, está descrito o processo utilizado, a pirólise rápida, o tipo de reator utilizado, que corresponde a um leito fluidizado borbulhante. No quinto capítulo, são realizados os balanços de massa e de energia, é estudada também a hidrodinâmica do reator e são dimensionados todos os equipamentos anexos necessários para que a operação desejada ocorra na totalidade. Após todos estes capítulos encontram-se as conclusões e sugestões para trabalho futuro (capítulo 6). Por fim, encontra-se a bibliografia utilizada e em anexo todos os cálculos efetuados assim como uma compilação dos dados recolhidos para a realização dos cálculos.

2. Biomassa

O termo “biomassa” não apresenta uma definição consensual. Para Loppinet-Serani biomassa é “qualquer material orgânico que é derivado de plantas ou animais que está vivo ou que esteve vivo num passado recente”. Já segundo a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, biomassa é: “material orgânico não fossilizado e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Inclui-se igualmente produtos, subprodutos, resíduos e desperdícios da agricultura, silvicultura e indústrias conexas, bem como as frações orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis de resíduos industriais e municipais” [4].

Em geral, a biomassa é uma mistura complexa de materiais orgânicos, tais como hidratos de carbono (hemicelulose, celulose e amido), lenhina, gorduras e proteínas. Contudo, as características físico-químicas da biomassa variam com a sua origem. A fonte de alguma biomassa inclui raízes de plantas, sementes e seus resíduos que são ricos em amido e gorduras.

A utilização de resíduos agrícolas para a criação de energia tem a desvantagem de ter de existir uma utilização racional dos mesmos. Existem já muitos estudos sobre métodos termoquímicos que utilizam com resíduos agrícolas como: caroços de azeitona, bagaço de avelã, de cana-de-açúcar e de azeitona, espigas de milho e restos da plantação de chá. Neste sentido, a produção de bio-óleo e carbonizado a partir da pirólise de resíduos animais ou resíduos agrícolas pode ser uma abordagem interessante quer para a produção de bio-óleo quer para a aplicação do carbonizado produzido para a remediação de solos das terras cultivadas. Portanto, a biomassa agrícola tem um bom potencial para a produção sustentável de biocombustíveis e produtos valiosos através da pirólise.

Os resíduos urbanos podem conter até 65% de sólidos orgânicos, dependendo das práticas de gestão destes resíduos (por exemplo, separação na fonte) e do estatuto socioeconómico da população [3]. A utilização da fração bio orgânica dos resíduos urbanos como matéria-prima para a pirólise pode ser uma abordagem interessante. Neste caso, o carbonizado e o gás de pirólise podem ser inteiramente utilizados para proporcionar os requisitos de calor para o processo de pirólise, obtendo-se o bio-óleo. Existem já vários estudos sobre a utilização de vários tipos de resíduos sólidos municipais (com e sem tratamentos biológicos) [3]. No entanto, os sólidos municipais têm muitos métodos de tratamento convencionais e preferenciais (biológicos, incineração, digestão anaeróbia e aterro sanitário, entre outros). Hoje em dia, a maioria dos municípios deseja ter tecnologias de conversão de biomassa para energia, a fim de melhorar a sua eficiência de tratamento, reduzir a emissão de gases de efeito estufa e aumentar a viabilidade económica. Na atualidade, as

tecnologias de pirólise de sólidos municipais para produtos energéticos poderiam ser uma opção viável, mas como já foi referido, dão-se preferência a métodos convencionais de disposição de resíduos secundários (aterro ou compostagem).

Sobre os resíduos florestais já existem estudos efetuados sendo a matéria-prima mais utilizada a madeira. Existe também já a pirólise de biomassa em escala comercial concebida para resíduos de madeira. No entanto, para competir com os combustíveis fósseis, o resíduo florestal deve encontrar-se perto da localização de tratamento para minimizar os custos de transporte. Os bio-óleos produzidos por estas unidades podem então ser encaminhados para uma refinaria de bio-óleo de escala comercial para adição de valor (*upgrading*) ou para a produção de eletricidade. Estes resíduos são os preferenciais para a pirólise visto que existem de forma sustentável e em grande quantidade e a sua composição tem baixa quantidade de água, cinzas, metais, azoto e enxofre [3].

Como já se mencionou, a utilização da biomassa como biocombustível líquido é uma alternativa necessária para evitar os efeitos nocivos da combustão direta da biomassa (como combustíveis sólidos brutos) que pode levar à má qualidade do ar, poluição secundária e impactos indesejados para a saúde.

2.1. Caracterização da Biomassa

Como já foi referido, a biomassa é uma mistura complexa de diferentes componentes de diferentes categorias de materiais orgânicos:

- Hidratos de carbono (hemicelulose, celulose e amido)
- Compostos fenólicos (lenhina)
- Gorduras
- Proteínas.

A origem da biomassa é predominantemente vegetal, por isso será importante descrever a estrutura química das células vegetais. Um dos componentes presentes neste tipo de células é a celulose. Na figura 2.1, apresenta-se uma representação de uma célula vegetal.

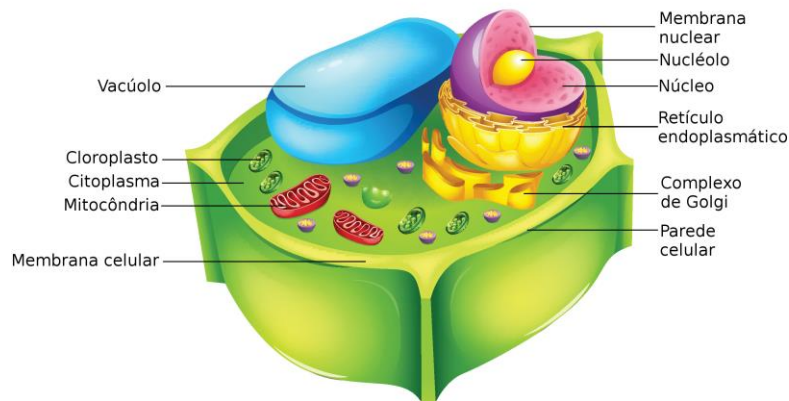


Figura 2.1: Célula vegetal [5]

Como se pode observar na figura 2.1, a parede celular é rígida e apresenta uma espessura crescente, com o crescimento da própria célula. Devido ao facto de este tipo de células apresentarem parede celular, a forma típica desta é poliédrica [5].

Como já foi referido a celulose, hemicelulose e lenhina são hidratos de carbono diferentes que correspondem a tipos diferentes de biomassa.

Celulose

A celulose é o composto orgânico mais comum na Terra, visto que é o principal componente estrutural das paredes celulares vegetais. A quantidade deste composto varia com o tipo de biomassa. A sua fórmula genérica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo n o grau de polimerização que é variável. Um valor comum para este parâmetro é 10000 e este composto apresenta uma grande massa molar, cerca de 500000 g/mol. Tem uma estrutura cristalina, que é constituída por muitas moléculas de glicose. A celulose dá à célula um aumento de resistência devido às ligações glicosídicas que tem, permitindo que ela forneça a estrutura mais rígida que é comum à maioria da biomassa terrestre. A celulose é formada principalmente por D-glucose, que é composta por seis carbonos ou açúcares de hexose. Na figura 2.2, apresenta-se a estrutura molecular da celulose [4].

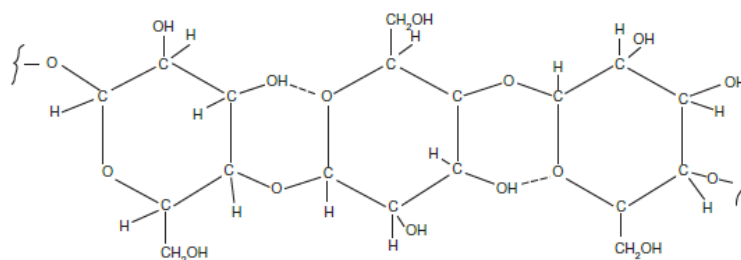


Figura 2.2: Estrutura molecular da celulose [4].

Hemicelulose

A hemicelulose é outro componente das paredes celulares de uma planta. Embora a celulose tenha uma estrutura cristalina e forte, resistente à hidrólise, a hemicelulose possui estrutura aleatória e amorfa com pouca rigidez. É um grupo de hidratos de carbono com uma estrutura de cadeia ramificada com um menor grau de polimerização em relação à celulose ($n = 100-200$) e pode ser representado pela fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$. Existe uma variação significativa na composição e estrutura da hemicelulose entre diferentes biomassas [4]. A hemicelulose tende a produzir mais gases que a celulose e constitui cerca de 20 a 30% do peso seco da maioria da madeira [4]. A figura 2.3 mostra a disposição molecular de uma molécula de hemicelulose típica, o xilano.

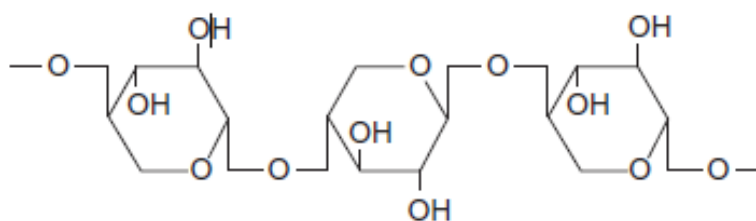


Figura 2.3: Fórmula estrutural do xilano [4].

Lenhina

A lenhina é um polímero complexo altamente ramificado de fenilpropano e é parte integrante da parede celular secundária das plantas. É principalmente um polímero tridimensional de 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxifenol e 4-propenil-2,5-dimetoxifenol. É um dos polímeros orgânicos mais abundantes na Terra, sendo o terceiro componente mais importante das paredes celulares da biomassa lenhosa. Este composto também é o agente agregador das fibras de celulose que mantêm as células adjacentes juntas. As unidades monoméricas dominantes são anéis de benzeno [6].

A estrutura específica da lenhina varia com a biomassa de onde proveio e também pode mostrar diferenças com base no método de extração.

Na figura 2.4, encontra-se uma representação molecular da lenhina.

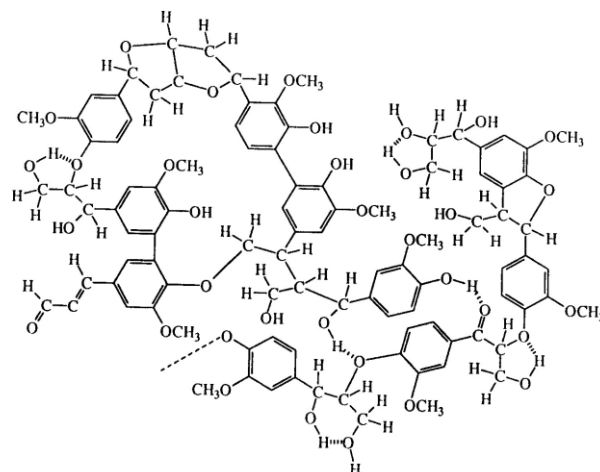


Figura 2.4: Representação molecular da lenhina [6].

Além desses três componentes, a biomassa também compreende alguns componentes extratáveis e inorgânicos. Os extratáveis incluem alcalóides, óleos essenciais, gorduras, polissacarídeos naturais, gomas, pectinas, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras. Estes podem ser extraídos de biomassa utilizando solventes polares (álcool, cloreto de metileno ou água) ou não polares (hexano ou tolueno). Os extratáveis funcionam como intermediários no metabolismo, como reservas de energia e como defesa das plantas atuando como contra-ataque microbiano e de insetos [6].

2.2. Propriedades da Biomassa

Para o dimensionamento do reator de pirólise é necessário saber a composição da biomassa, as características térmicas dos seus componentes e os diferentes rendimentos de produção, relativamente aos produtos gerados: o bio-óleo, o carbonizado e os gases não condensáveis. A determinação da composição pode ser feita através da análise última e da análise próxima.

A biomassa contém um grande número de compostos orgânicos complexos, humidade e uma pequena quantidade de impurezas inorgânicas conhecidas como cinza. Os compostos orgânicos são constituídos quatro elementos principais: carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O) e azoto (N). A biomassa pode também ter pequenas quantidades de cloro (Cl) e enxofre (S).

2.2.1. Composição

A composição da biomassa é expressa em relação aos seus elementos básicos, à humidade e aos constituintes inorgânicos. Uma análise última típica (numa base total) pode ser escrita como:

$$y_C + y_H + y_O + y_N + y_{H_2O} + y_{ash} = 1 \quad (2.1)$$

Na equação (2.1), y corresponde a fração mássica e os índices C, H, O, N, H_2O e *ash* correspondem ao carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, água e cinzas, respetivamente, presentes no combustível. Nem todos os combustíveis contêm todos esses elementos. O hidrogénio ou oxigénio obtidos através da análise última são apenas os que estão presentes nos componentes orgânicos do combustível.

Na análise próxima, a composição da biomassa é expressa em termos de componentes brutos, tais como: matéria volátil, humidade, cinzas e carbono fixo. A matéria volátil de um combustível é o vapor condensável e não condensável libertado quando o combustível é aquecido em atmosfera inerte. A sua quantidade depende da taxa de aquecimento e da temperatura à qual a biomassa é aquecida.

A cinza é o resíduo sólido inorgânico deixado após o combustível ser completamente queimado. Os seus principais constituintes são sílica, alumínio, ferro e cálcio, mas podem também estar presentes pequenas quantidades de magnésio, titânio, sódio e potássio. A cinza não representa a totalidade da matéria mineral inorgânica original no combustível, porque alguns dos constituintes da cinza podem sofrer oxidação durante a queima, por isso uma correção pode ser necessária. O teor de cinzas da biomassa é, geralmente, muito pequeno, mas pode desempenhar um papel significativo na utilização da biomassa, especialmente se contiver metais alcalinos tais como potássio ou halogenetos como o cloro.

Uma característica desfavorável à utilização da biomassa sem pré-tratamento é a alta humidade que pode possuir. Caso não exista este pré-tratamento, a humidade vai utilizar uma grande parte da energia num processo termoquímico, que não é recuperada. A humidade na biomassa pode permanecer em duas formas: livre ou externa e inerente ou de equilíbrio. A humidade livre é aquela que está acima do teor de humidade de equilíbrio e encontra-se normalmente fora das paredes celulares. A humidade inerente, por outro lado, é absorvida dentro das paredes celulares. Quando as paredes estão completamente saturadas, diz-se que a biomassa atingiu o ponto de saturação da fibra ou a humidade de equilíbrio.

O teor em carbono fixo (y_{FC}) num combustível é determinado a partir da equação (2.2), sendo y_V a fração de voláteis:

$$y_{FC} = 1 - y_{H_2O} - y_V - y_{ash} \quad (2.2)$$

Esta equação permite calcular a fração de carbono fixo na biomassa que permanece no carbonizado após a desvolatilização. No carbonizado, o carbono fixo inclui o carbono

elementar existente no combustível original e qualquer resíduo carbonáceo formado durante o aquecimento (na determinação da matéria volátil).

O carbono existente na biomassa é devido à fixação fotossintética do CO_2 e por isso é orgânico. Durante a determinação da matéria volátil, uma parte do carbono orgânico é transformada num material carbonáceo chamado carbono pirolítico.

Como o valor de carbono fixo depende da quantidade de material volátil não é determinado diretamente. A quantidade de matéria volátil também varia com a taxa de aquecimento, assim a quantidade de carbono fixo não é uma quantidade fixa, mas o seu valor, medido em condições padrão, fornece um parâmetro de avaliação útil do combustível [4].

A biomassa é semelhante a outros tipos de combustível na necessidade de métodos padronizados de análise que conduzam a avaliações precisas e consistentes das propriedades do combustível. As normas foram desenvolvidas para muitas propriedades, embora esta ainda seja uma área de desenvolvimento ativo. ASTM (*American Society for Testing and Materials*), ISO (*International Organization for Standardization*) e outras organizações mantêm normas para análise de composição química, poder calorífico, densidade e outras propriedades. As normas para análises semelhantes, mas desenvolvidas para o carvão e outros combustíveis, devem ser usados apenas quando as normas específicas para a biomassa não estão disponíveis, reconhecendo que as diferenças nas características da matéria-prima podem levar a dificuldades e diferenças na análise [4]. As normas utilizadas para a determinação das percentagens mássicas dos diferentes componentes são a ASTM E 777 e E 778. Já para as cinzas usa-se a D 1102 para a madeira, E 1755 para a biomassa e a D 3174 para o carvão [4].

2.2.2. Poder Calorífico

O poder calorífico da biomassa é a quantidade de energia libertada quando esta é completamente queimada com uma quantidade de oxigénio adequada. Em comparação com a maioria dos combustíveis fósseis, o poder calorífico da biomassa é baixo, especialmente em termos de volume, porque sua densidade é muito baixa e é um combustível com alto teor de oxigénio.

Existem duas formas de expressar o poder calorífico de um combustível: o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI).

O PCS é definido como a potência térmica libertada (Q) pela massa unitária ($m_{\text{comb.}}$) ou volume de combustível, inicialmente a 25°C , uma vez queimada e quando os produtos de reação retornam a uma temperatura de 25°C , inclusive a água que se encontra no estado líquido. Deste modo o PCS inclui o calor latente de condensação da água [4]. No entanto, a

temperatura dos gases de escape de uma caldeira geralmente está na faixa de 120-180°C e os produtos de combustão raramente são arrefecidos até a temperatura inicial. Assim, o vapor de água no gás de combustão não condensa e, portanto, o calor latente de condensação deste componente não é recuperado. Nestas condições fala-se então no poder calorífico inferior (PCI).

As equações (2.3) a (2.5) demonstram diferentes formas de expressar o PCS. Este pode ser expresso em diferentes bases (base total, base seca [db], base seca sem cinzas [daf]).

$$PCS = \frac{Q}{m_{\text{comb.}}} \quad (2.3)$$

$$PCS_{\text{db}} = \frac{Q}{m_{\text{comb.}} - m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.4)$$

$$PCS_{\text{daf}} = \frac{Q}{m_{\text{comb.}} - m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{ash}}} \quad (2.5)$$

Os métodos experimentais são os meios mais confiáveis para determinar o valor do poder calorífico da biomassa. Se não for possível, podem ser utilizadas correlações empíricas como a equação de Dulong-Berthelot, apresentada por Basu [4]. Esta foi, originalmente desenvolvida para o carvão, com coeficientes modificados para a biomassa, sendo assim possível estimar o PCS de um combustível sabendo a sua composição (análise última). A equação (2.6) apresenta a correlação proposta.

$$PCS = 349,1C_{\text{db}} + 1178,3H_{\text{db}} + 100,5S_{\text{db}} - 103,4O_{\text{db}} - 15,1N_{\text{db}} - 21,1Char_{\text{db}} \text{ [kJ/kg]} \quad (2.6)$$

Segundo Basu, Zhu *et al.* [4] desenvolveram um método empírico para estimar o valor de PCS sem a composição do combustível. Esta relação empírica mostra uma proporcionalidade direta entre a razão estequiométrica (RE) e o PCS e é baseada em dados para vinte e oito combustíveis que incluem biomassa, carvão, líquidos e gases. A equação (2.7) mostra a correlação descrita, na qual RE é a quantidade estequiométrica de ar necessária para queimar 1 kg de combustível:

$$PCS = 3220 \times RE \quad \text{[kJ/kg]} \quad (2.7)$$

2.3. Tipos de Tratamento da Biomassa

Como já foi referido anteriormente, a biomassa apresenta potencialidades bastante elevadas quer para a produção de combustíveis quer para o fabrico de produtos químicos.

Mas para que estes resultados sejam obtidos é necessário um pré-tratamento de biomassa com a finalidade de alterar algumas das suas características.

Existem três principais métodos de tratamento da biomassa em termos de valorização de resíduos e em termos energéticos: bioquímicos, químicos e termoquímicos.

2.3.1. Métodos Bioquímicos

Nos métodos bioquímicos, as moléculas de biomassa são divididas em moléculas menores por bactérias ou enzimas. Estes processos são mais lentos do que os processos de conversão termoquímica. Caso seja necessário, as bactérias utilizam o oxigénio da biomassa em vez do existente no ar ambiente.

As três vias principais para a conversão bioquímica da biomassa são as seguintes:

- Digestão aeróbia
- Fermentação ou digestão anaeróbia

A matéria-prima lenhocelulósica, como o bagaço, requer um pré-tratamento por hidrólise (ácida, enzimática ou alcalina) para quebrar a celulose e a hemicelulose em açúcares simples, necessários ao processo de fermentação pelas leveduras. A catálise enzimática é uma decomposição catalítica de um composto químico por reação com água, tal como a conversão de materiais celulósicos em açúcares fermentáveis pela adição de enzimas específicas. Na hidrólise ácida, alguns ácidos diluídos ou concentrados quebram os polímeros de celulose e hemicelulose presentes na biomassa lenhocelulósica para formar moléculas de açúcar individuais que podem ser fermentadas e assim convertidas em etanol.

Na digestão aeróbia ou compostagem, existe uma quebra das ligações químicas presentes na biomassa, na presença de oxigénio. São utilizados diferentes tipos de microrganismos, que com o oxigénio do ar, produzem dióxido de carbono, calor e um composto (sólido).

Na fermentação ou digestão anaeróbia, parte da biomassa é convertida em açúcares usando ácidos ou enzimas. O açúcar é então convertido em etanol ou outros produtos químicos com ajuda de leveduras. Ao contrário da digestão aeróbia, o produto da fermentação é líquido.

2.3.2. Métodos Químicos (Produção de Biodiesel)

O uso de óleos vegetais e suas misturas como combustível em motores diesel foi considerado insatisfatório e impraticável, principalmente devido à sua alta viscosidade, composição ácida e teor de ácidos gordos livres desses óleos, bem como formação de goma devido à oxidação e polimerização durante o armazenamento e a combustão.

Segundo Aransiola *et al.* [7], Ma *et al.* estudaram três métodos para a produção de biodiesel, nomeadamente, microemulsão, craqueamento térmico e transesterificação, sendo esta última a mais utilizada. A transesterificação é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol. A reação pode ser facilitada por um catalisador utilizando álcoois alifáticos primários ou secundários com um a oito átomos de carbono.

Embora o metanol e o etanol sejam os mais utilizados, o etanol é o álcool preferido, uma vez que pode ser derivado de produtos agrícolas e é renovável e biologicamente menos poluente. No entanto, o metanol é o mais usado por causa do seu baixo custo.

Embora a reação de transesterificação possa ser realizada em processos descontínuos ou contínuos, as operações em descontínuo são as mais utilizadas, mas foi relatado que as desvantagens associadas com a operação em descontínuo podem ser ultrapassadas por um modo de produção contínuo [7].

2.3.3. Métodos Termoquímicos

O processamento termoquímico da biomassa utiliza calor e catalisadores para transformar polímeros vegetais em combustíveis, produtos químicos ou energia elétrica. Embora o processamento bioquímico seja frequentemente considerado como uma tecnologia nova para a conversão de materiais vegetais em produtos úteis, o processamento termoquímico é muitas vezes descrito como uma tecnologia "madura" com pouca margem para melhoria [4].

O processamento termoquímico ocorre a temperaturas elevadas (200-1000°C). A estas temperaturas, os processos ocorrem muito rapidamente estando ou não presentes catalisadores. Estes processos têm velocidades de reação elevadas e podem consumir diferentes matérias-primas (hidratos de carbono, lenhina, lípidos, proteínas e outros compostos vegetais).

Este conjunto de mecanismos de tratamento tem várias vantagens em relação ao processamento bioquímico: capacidade de produzir uma diversidade de combustíveis oxigenados e de hidrocarbonetos, tempos de reação que são mais curtos do que no processamento biológico, menor custo dos catalisadores usados, capacidade de reciclagem de catalisadores e o facto de os sistemas térmicos não exigirem procedimentos de esterilização [8].

Assim, os métodos termoquímicos oferecem possibilidades para o processamento rápido de diversas matérias-primas, para a produção de combustíveis, produtos químicos e energia [8].

Existem então vários métodos de processamento termoquímico da biomassa:

- Combustão;
- Carbonização / Torrefação;
- Gasificação;
- Liquefação;
- Processamento hidrotérmico;
- Pirólise.

A combustão é a reação rápida entre um combustível e o oxigénio (comburente) para obter energia térmica e gases de combustão. Dependendo do poder calorífico, do teor de humidade do combustível, da quantidade de ar usada na queima e da construção do forno, as temperaturas da chama podem exceder 1650°C [8]. Assim, a biomassa é oxidada em dois compostos principais estáveis, H₂O e CO₂ [4].

A carbonização abrange uma ampla gama de processos através dos quais o teor de carbono dos materiais orgânicos é aumentado através da decomposição termoquímica. Num sentido mais restritivo para a biomassa, é um processo para a produção de carbonizado vegetal a partir da biomassa por aquecimento lento para a temperatura de carbonização (500-900°C) numa atmosfera isenta ou pobre em oxigénio [4, 8].

A torrefação é um processo semelhante à carbonização. A biomassa é aquecida lentamente a temperaturas na gama de 200-300°C, durante um tempo estipulado para que ocorra a degradação quase completa da hemicelulose, sem ou com pouco contato com oxigénio. Este processo permite maximizar a massa de carbonizado e o rendimento energético (que se define como a razão entre o poder calorífico superior do carbonizado e o poder calorífico da biomassa) [4, 8]. A carbonização e a torrefação são também considerados dois tipos diferentes de pirólise lenta.

A gasificação térmica é a conversão de sólidos que contém carbono a temperaturas elevadas e em condições pobres em oxigénio para formar gás de síntese. O gás de síntese é uma mistura de gás inflamável maioritariamente constituída por monóxido de carbono e hidrogénio. Os gases produzidos são maioritariamente metano, azoto, dióxido de carbono e baixas quantidades de hidrocarbonetos, dependendo do agente gasificante utilizado. Uma das características mais favoráveis à utilização da gasificação é a sua flexibilidade de aplicação para: a geração de energia térmica, a produção de hidrogénio e a síntese de combustíveis e produtos químicos. Isso oferece a possibilidade às refinarias de incluir uma unidade de gasificação para produzir uma mistura de produtos químicos e energéticos. O gás de síntese

pode também ser utilizado em motores de combustão interna, se as cargas de alcatrão não forem demasiado elevadas [4, 8].

O processamento hidrotérmico consiste no tratamento de biomassa utilizando suspensões de água a temperatura e pressão elevadas, para facilitar a conversão química das estruturas orgânicas da biomassa em combustíveis ou produtos químicos úteis. O processo pretende proporcionar um meio para tratar materiais de biomassa húmidos sem secagem e com condições de reação que permitem a utilização da água líquida. As condições típicas para o processamento hidrotérmico são temperaturas de 250-375°C e pressões de 4 a 22MPa. A temperatura é suficiente para que ocorra pirólise nos bio polímeros, enquanto a pressão é suficiente para manter a água líquida. Dentro do regime de processamento hidrotérmico existem dois grupos de processos principais: a liquefação hidrotérmica e gasificação húmida. A liquefação hidrotérmica, também conhecida como liquefação direta é realizada a temperaturas mais baixas, logo requer um catalisador. A gasificação húmida é realizada a temperaturas elevadas. Tipicamente, este processo requer um catalisador ativo para conseguir taxas razoáveis de formação de gás a partir da biomassa [8].

A liquefação da biomassa permite converter a biomassa sólida num combustível líquido. No processo, a biomassa é convertida num líquido oleoso, porque a esta é contactada com água a temperaturas elevadas (250-330°C) e alta pressão (12-20 MPa) por um período de tempo.

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa a temperaturas entre 300 a 600°C que resultam na produção de um carbonizado, um gás não condensável e de vapores condensáveis que formarão o bio-óleo. A carbonização e a torrefação são dois tipos de pirólise lenta cujo principal objetivo é maximizar o rendimento do carbonizado. O tipo de pirólise que se desenvolve nos capítulos 3 e 4 quer maximizar o rendimento da fração líquida (pirólise rápida). Na tabela 2.1, encontram-se as principais características dos vários métodos termoquímicos.

Tabela 2.1: Quadro-resumo acerca dos principais processos termoquímicos [4].

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem da matéria prima
Combustão	700-1400	>0,1	Não requerido	Não essencial, mas auxilia o processo
Torrefação	200-300	0,1	Não requerido	Necessário
Gasificação	500-1300	>0,1	Não essencial	Dependente do meio de gasificação a usar
Liquefação	250-330	12 - 20	Essencial	Não requerido
Pirólise	300-600	0,1 - 0,5	Não requerido	Necessário

3. Pirólise

A pirólise é o processo no qual existe uma decomposição termoquímica da biomassa gerando uma gama de produtos úteis, sem a utilização de agentes oxidantes (atmosfera inerte) ou com baixas quantidades dos mesmos, não permitindo gasificação significativa. A transferência de calor necessária ao processo é realizada por convecção forçada (entre o inerte e as partículas) ou por condução da superfície do reator para a superfície das partículas de biomassa e posterior condução do calor dentro da partícula. A pirólise da biomassa é tipicamente realizada numa faixa de temperatura de 300-650°C em comparação com 800-1000°C para gasificação e 200-300°C para torrefação [4, 8, 9].

A pirólise envolve uma quebra de moléculas complexas em várias moléculas menores e normalmente resulta em três produtos típicos: líquido, mais conhecido como bio-óleo (constituído por alcatrões, hidrocarbonetos mais pesados e água); sólido, mais conhecido como carbonizado (maioritariamente constituído por carbono) e gases não condensáveis (H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6). As quantidades relativas destes produtos dependem de vários fatores incluindo a taxa de aquecimento, a temperatura final atingida pela biomassa, o tipo de reator, entre outros [4, 9]. A equação (3.1), mostra a reação geral deste processo.



Fase Líquida - Bio-óleo

O bio-óleo é normalmente castanho escuro e fluido como representado na figura 3.1 e é frequentemente referido como "bio crude". Não se mistura com quaisquer hidrocarbonetos. A quantidade de água que pode conter varia de autor para autor. Basu [4] afirma que contém até 30% de água, já Bridgewater [11] afirma que a percentagem deste composto pode atingir os 50%.



Figura 3.1: Bio-óleo [4]

O bio-óleo é uma microemulsão, na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos de decomposição de celulose e hemicelulose e pequenas moléculas de decomposição de lenhina. A fase descontínua é composta em grande parte por macromoléculas de lenhina pirolítica. A composição típica do bio-óleo encontra-se descrita na tabela 3.1 [4].

Tabela 3.1: Composição típica do bio-óleo [8].

Grupo	Componente(s)	Massa (%)
Água		20-30
Fragmentos de lenhina	Lenhina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos	Ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico	10-15
Hidratos de carbono	β -D-glucopiranosil- (1-4) -1,6-anidro-D-glucopiranoose, α -D-levoglucosano, oligossacarídeos, 1-6 anidroglucofuranose	5-10
Fenóis	Fenol, cresol, guaiacol, siringol	2-5
Furfurais	-	1-4
Álcoois	Metanol, etanol	2-5
Cetonas	Acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanona	1-5

O bio-óleo também é sensível a temperaturas elevadas às quais sofre alterações químicas e por isso, não pode ser destilado. Este líquido apresenta um poder calorífico mais baixo, cerca de 17 MJ/kg, em comparação com o valor de 42-44 MJ/kg para outros combustíveis convencionais [10].

O bio-óleo contém quantidades variáveis de água que podem oscilar desde 15% em peso a um limite superior de cerca de 30-50%, dependendo da matéria prima, de como foi produzido e subsequentemente recolhido [11]. Ao bio-óleo pode ser adicionada alguma água, mas devido à possibilidade da ocorrência de separação de fases, essa quantidade é limitada. A adição de água reduz a viscosidade, o que é útil em aplicações relacionadas com a produção de combustível, no entanto reduz o poder calorífico. O efeito da água é, portanto, complexo e importante [12]. O produto pirolítico líquido é miscível em solventes polares, tais como metanol e acetona, mas é totalmente imiscível em combustíveis derivados de petróleo. Isto ocorre devido ao seu elevado teor de oxigénio, de cerca de 35-40% em peso, que é semelhante ao da biomassa. A remoção deste oxigénio por processos de reformação requer processos catalíticos complexos [10].

A viscosidade cinemática do bio-óleo tal como é produzido pode variar desde 25 m²/s até 1000 m²/s (40 °C). Este valor ainda pode aumentar dependendo da matéria-prima, do teor de água no bio-óleo, da quantidade de compostos com peso molecular baixo presentes e do envelhecimento do bio-óleo [4 ,13].

A massa volúmica do líquido é mais alta, cerca de 1,20 kg/L, em comparação com outros combustíveis 0,85 kg/L. Isto significa que o líquido tem cerca de 42% do teor energético do óleo combustível numa base ponderal, mas 61% numa base volumétrica. Isto tem implicações para a conceção e especificação de equipamentos que podem usar bio-óleo, tais como bombas e atomizadores em caldeiras e motores [10].

Os líquidos de pirólise não podem ser completamente vaporizados uma vez que foram recuperados da fase de vapor. Se o líquido é aquecido a 100°C ou mais para tentar remover água ou destilar frações mais leves, ele reage rapidamente e, eventualmente, produz um resíduo sólido de cerca de 50% em peso do líquido original e algum destilado contendo ácido orgânico volátil, logo uma destilação não pode ser utilizada como processo de tratamento [14].

Embora o bio-óleo tenha sido armazenado com êxito durante vários anos em condições normais de armazenamento em tambores de aço e plástico, sem qualquer deterioração que impediria a sua utilização em qualquer das aplicações testadas até à data, as características do bio-óleo mudam lentamente com o tempo. A característica que mais se altera é a viscosidade, que vai aumentando. O envelhecimento é um fenómeno bem conhecido causado por reações secundárias lentas e contínuas no líquido. Este efeito pode ser reduzido ou controlado pela adição de álcoois tais como etanol ou metanol. Em casos extremos, pode ocorrer a separação de fases, caso não se remova o carbonizado fino [10].

Este líquido pode ser melhorado para ter uma composição semelhante à dos combustíveis usados em meios de transporte através de uma combinação de reformação de vapor dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo para fornecer hidrogénio e *hidrocracking* dos oligómeros de lenhina e hidratos de carbono para produzir diesel sintético ou gasolina [10].

Fase Sólida - Carbonizado

Outro dos produtos de pirólise é o carbonizado vegetal. Este é o produto maioritariamente produzido através de pirólise lenta a uma temperatura moderada e é o produto sólido proveniente de qualquer processo de pirólise. A produção de carbonizado a partir da biomassa requer aquecimento lento e com longa duração e a temperatura relativamente baixa, cerca de 400°C. Este produto é maioritariamente constituído por carbono, cerca de 85% e também pode conter algum oxigénio e hidrogénio. O poder calorífico inferior

do carbonizado é de cerca de 32 MJ/kg, segundo Diebold e Bridgwater [4]. Este valor é substancialmente mais elevado do que o da biomassa que lhe deu origem ou do bio-óleo [4].

Este produto, além de ter uma grande potencialidade para redução da quantidade de gases de efeito estufa, a sua utilização como remediador de solos, pode aumentar muito a quantidade de carbono retido no solo. Até 50% do carbono contido na biomassa pode permanecer no solo, se a biomassa é convertida em carbonizado. Na maioria dos sistemas de cultivo no mundo, a vegetação natural é queimada após ser cortada, mas o carbono é libertado para a atmosfera. Como esta é uma maneira muito ineficiente de produzir carbonizado, a pirólise pode ser considerada como uma alternativa viável [4].

Fase Gasosa

Por fim, a decomposição primária da biomassa produz gases condensáveis e gases não condensáveis (gás primário). Os vapores, que são constituídos por moléculas mais pesadas, condensam após o arrefecimento melhorando o rendimento líquido da pirólise e formando o bio-óleo. O gás não condensável contém compostos de baixo peso molecular como dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogénio, metano, etano e etileno.

Alguma quantidade de gases não condensáveis é produzida através do *cracking* do vapor a uma temperatura mais elevada, os denominados gases não condensáveis secundários. Esta reação ocorre se forem mantidos em contacto gases condensáveis com a biomassa dentro do reator, durante um tempo superior ao necessário. Caso este fenómeno aconteça existem reações secundárias ocorrendo a quebra das moléculas existentes no gás condensável em carbonizado, alcatrão e gases.

O produto final em forma de gás é a mistura dos gases primários e secundários. O poder calorífico inferior dos gases primários é tipicamente de 11 MJ/m³ (em condições PTN). Segundo Diebold e Bridgwater, o poder calorífico inferior dos gases de pirólise formados após o *cracking* secundário é maior: 20 MJ/m³ (em condições PTN) [4].

Rendimento dos Produtos de Pirólise

O rendimento mássico de cada uma das fases depende do tipo de pirólise utilizada, do tipo de reator e vários outros fatores. O rendimento mássico dos vários produtos (η) (em base total) pode ser calculado a partir através das equações (3.2), (3.3) e (3.4), sendo os índices *char*, *tar*, bio-óleo e gás referentes respetivamente ao carbonizado, à fase orgânica, à biomassa e aos gases não condensáveis.

$$\eta_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{bio}}} \quad (3.2)$$

$$\eta_{\text{bio-óleo}} = \frac{m_{\text{tar}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{bio}}} \quad (3.3)$$

$$\eta_{\text{gás}} = \frac{m_{\text{gás}}}{m_{\text{bio}}} \quad (3.4)$$

Na figura 3.2, apresenta-se um gráfico da variação do rendimento em massa das diferentes fases, em função da temperatura do reator [15].

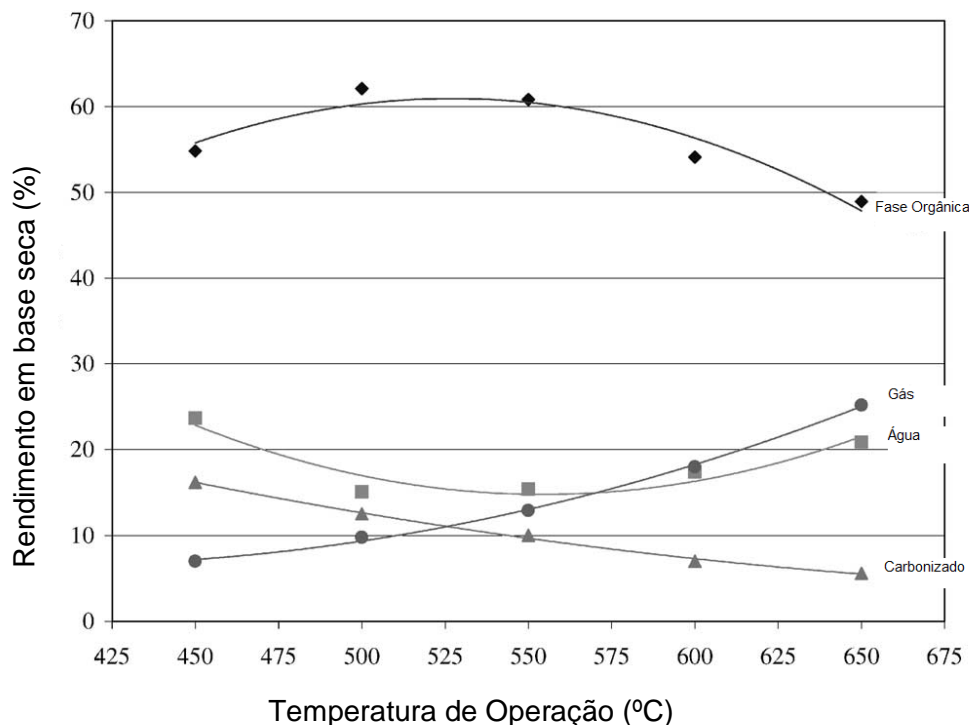


Figura 3.2: Variação do rendimento de cada uma das fases com a temperatura na pirólise de um tipo de madeira. Adaptado de [15]

Como se pode constatar pelo gráfico que consta da figura 3.2, o rendimento da fase orgânica passa por um máximo à temperatura de cerca de 500°C. Já para a água (que também compõe o bio-óleo), o rendimento passa por um mínimo aos 550°C, mas a sua variação não é muito significativa. Com o aumento de temperatura, o rendimento de gases não condensáveis aumenta com a diminuição da fase orgânica, porque os constituintes base de ambos são os mesmos. Já o rendimento do carbonizado, diminui sempre com o aumento de temperatura.

3.1. Tipos de Reatores

Os reatores de pirólise rápida já foram e continuam a ser bastante estudados para melhorar as condições de operação que maximizam a produção do bio-óleo. Existem processos de pirólise rápida cujos tempos de residência são mais curtos do que os necessários para a pirólise lenta.

Os tipos de reator mais comuns são:

- Leito fixo;
- Leito fluidizado borbulhante;
- Leito fluidizado circulante;
- Cone rotativo;
- Pirolisador ablativo.

3.1.1. Leito Fluidizado Circulante

Os leitos fluidizados circulantes diferem dos leitos fluidizados borbulhantes na quantidade de gás utilizada para fluidizar o leito. Em leitos de circulação, o fluxo de gás é intencionalmente estabelecido de forma a transportar as partículas para fora do leito, as quais são recuperadas por ciclones de gás e devolvidas ao leito fluidizado. Embora o processo permita a implementação de aquecimento direto dos meios de fluidização, o sistema é mais complicado de conceber e de operar do que um reator de leito fluidizado borbulhante. A biomassa pode ser convertida em bio-óleo com rendimentos de mais de 70% em peso [4].

A biomassa é colocada na secção de subida do reator através de um alimentador em forma de parafuso. Em seguida, ocorre a mistura rápida do material do leito (areia) e da biomassa. Tanto o carbonizado como a areia são arrastados pelo fluxo de gás, ocorrendo a pirólise na corrente gasosa ascendente devido à transferência de calor entre o gás e as partículas. Na saída da coluna ascendente, um ciclone separa o carbonizado produzido e a areia da corrente de gás. A matéria particulada entra numa câmara de combustão, onde o carbonizado é queimado com ar, aquecendo as partículas, as quais retornam ao fundo da coluna. A corrente volátil produzida passa para um sistema de recuperação de bio-óleo, que utiliza uma combinação de dispositivos para remover vapores de pirólise e aerossóis dos gases não condensáveis [8].

Uma grande vantagem deste sistema é que o carbonizado transportado do reator é facilmente separado e queimado num leito fluidizado externo. O calor de combustão é transferido para os sólidos do leito inerte (areia) que são reciclados para o reator por meio de uma vedação em anel [16].

Uma das principais desvantagens deste tipo de pirolisador é a erosão do interior do reator e a operação relativamente complicada, especialmente no movimento dos sólidos quentes de um reator para o outro. Uma representação esquemática deste tipo de equipamento encontra-se na figura 3.3 [8].

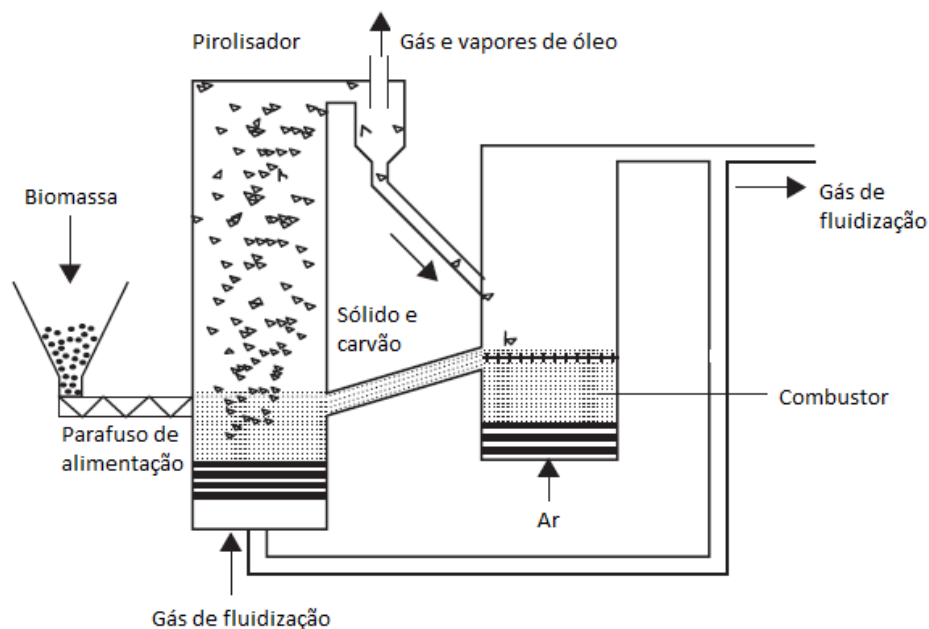


Figura 3.3: Reator de leito fluidizado circulante. Adaptado de [3].

3.1.2. Cone Rotativo

No reator de cone rotativo, as partículas de biomassa são alimentadas no fundo de um cone rotativo (360-960 rotações/minuto) juntamente com um excesso de partículas sólidas transportadoras de calor (areia). A força centrífuga empurra as partículas contra a parede quente; estas são transportadas em espiral para cima ao longo da parede [17].

Devido à sua excelente mistura, a biomassa sofre aquecimento rápido e é pirolizada dentro do pequeno volume anular. O gás, que contém o vapor do bio-óleo, sai através de um outro tubo, enquanto que o carbonizado sólido e a areia derramam sobre a borda superior do cone caindo num leito fluidizado. O carbonizado queima no leito fluidizado, e esta combustão ajuda a aquecer o cone, bem como os sólidos que são reciclados para fornecer calor para a pirólise. As características especiais deste reator incluem um tempo de residência dos sólidos muito curto e um pequeno tempo de residência da fase gasosa. Estes reatores proporcionam um rendimento da fase líquida de 60-70% (alimentação em base seca). A ausência de um gás de suporte é uma vantagem deste processo, mas a geometria complexa do sistema pode levar a alguns problemas de *scale up*. Um esquema de um reator de pirólise de cone rotativo está representado na figura 3.4 [4].

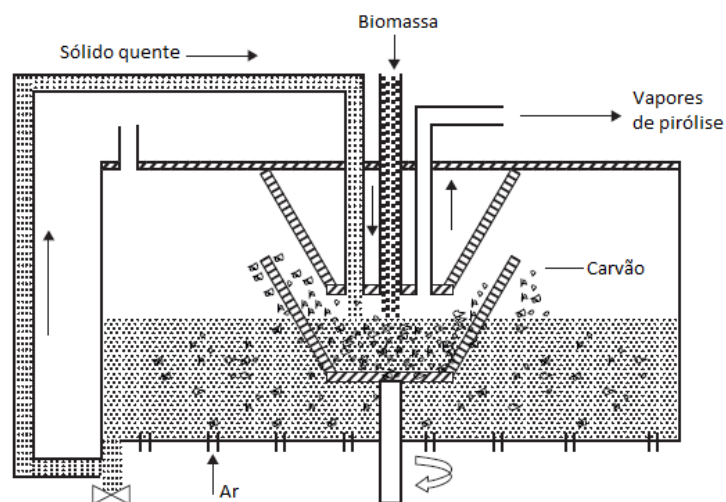


Figura 3.4: Reator de cone rotativo. Adaptado de [4].

3.1.3. Pirolisador Ablativo

A pirólise ablativa é diferente de outros métodos de pirólise rápida. Na pirólise ablativa, o calor é transferido da parede quente do reator para a biomassa que está em contacto com ela sob pressão. À medida que a biomassa é aproximada do disco, a camada fundida vaporiza, resultando num produto muito semelhante ao formado nos sistemas de leito fluidizado. A película de óleo residual proporciona lubrificação para partículas sucessivas de biomassa e também é evaporada rapidamente dando origem a vapores de pirólise que são recolhidos da mesma forma que em outros processos [17].

A taxa de reação é fortemente influenciada pela pressão da biomassa sobre a superfície aquecida, pela velocidade da superfície de troca de calor (disco) e pela temperatura da mesma. As principais características da pirólise ablativa são as seguintes: alto movimento relativo entre a partícula e a parede do reator; temperatura da parede do reator inferior a 600°C [4].

As taxas de reação não são limitadas pela transferência de calor através das partículas de biomassa, pelo que podem ser utilizadas partículas maiores do que em leitos fluidizados e, em princípio, não existe limite superior para o tamanho que pode ser processado. O processo, de fato, é limitado pela taxa de fornecimento de calor ao reator em vez da taxa de absorção de calor pela biomassa usada na pirólise, como acontece em outros reatores. Não há necessidade de gás inerte, de modo que o equipamento de processamento é menor e o sistema de reação é assim mais intenso. Além disso, a ausência de gás de fluidização aumenta substancialmente a pressão parcial dos vapores condensáveis levando a uma recolha mais eficiente e equipamento mais pequeno. No entanto, o processo é controlado pela área de superfície existente de modo que o dimensionamento deste tipo de reator é menos eficaz e como é acionado mecanicamente é mais complexo [8].

Devido à alta transferência de calor e ao curto tempo de permanência do gás é possível atingir um rendimento da fase líquida até 80%. Uma representação de um reator de pirólise ablativo encontra-se na figura 3.5 [17].

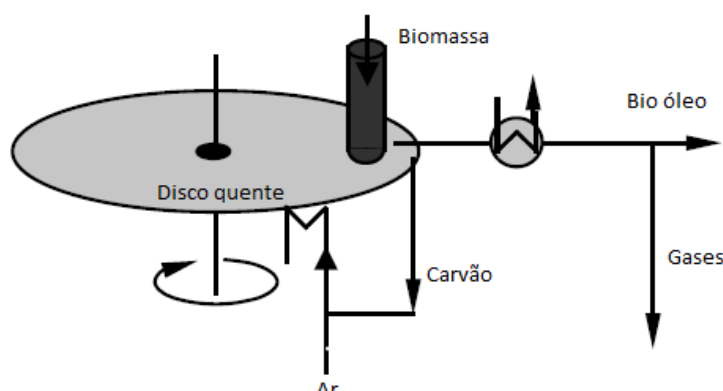


Figura 3.5: Reator ablativo. Adaptado de [7].

Na tabela 3.2, encontra-se um quadro resumo dos reatores apresentados.

Tabela 3.2: Quadro resumo sobre reatores de pirólise rápida [11, 15].

Tipo de Reator	Transferência de Calor	Especificações
Leito Fluidizado Circulante	80% Condução 19% Convecção 1% Radiação	Bom controlo de temperatura O tempo de residência para o carbonizado é quase o mesmo que o dos vapores e do gás A combustão do carbonizado é realizada num segundo reator que requer um controlo cuidadoso
Cone Rotativo	95% Condução 5% Convecção 1% Radiação	A centrifugação conduz a areia quente e a biomassa até um cone rotativo aquecido Os vapores são recolhidos e processados convencionalmente A quantidade gás no reator de pirólise é muito menor do que para leito fluidizado e fluidizado circulante, no entanto, é necessário gás para a queima de carvão e para o transporte da areia O intervalo típico de rendimento varia entre 60-70% em base seca de alimentação.
Ablativo	95% Condução 4% Convecção 1% Radiação	Alta pressão das partículas na parede quente do reator, alcançada devido à força centrífuga ou mecanicamente A temperatura da parede do reator deve ser inferior a 600 °C As taxas de reação são limitadas pela transferência de calor para o disco e não para a biomassa O processo é conduzido mecanicamente logo o reator é mais complexo

3.2. Tipos de Pirólise

Com base na taxa de aquecimento, a pirólise pode ser classificada como lenta e rápida. É considerada lenta se o tempo necessário para aquecer o combustível até à temperatura de pirólise for muito mais longo do que o tempo de reação de pirólise e vice-versa.

Na pirólise lenta, o tempo de residência do vapor na zona de pirólise é de alguns minutos. Este processo não é utilizado para a pirólise tradicional, onde a produção de bio-óleo é o principal objetivo. A pirólise lenta é usada principalmente para a produção de carbonizado e é dividida em dois tipos: carbonização e torrefação. Estes dois conceitos já foram abordados no capítulo 2.3.

Por outro lado, existem processos de pirólise rápida cujos tempos de residência são mais curtos que os necessários para a pirólise rápida habitual. Estes processos são a pirólise *flash* e a pirólise ultrarrápida.

Na pirólise flash, a biomassa é aquecida rapidamente na ausência de oxigénio numa gama de temperatura relativamente moderada de 450-600°C. Segundo Bridgewater, os produtos (gases condensáveis e não condensáveis), deixam o pirolisador após um curto tempo de residência de cerca de 30-1500 ms. Após o arrefecimento, o vapor condensável é convertido em bio-óleo. Este método aumenta o rendimento do bio-óleo, reduzindo a produção de carbonizado. Um rendimento típico de bio-óleo em pirólise flash é de 70-75% [4, 17].

Já a pirólise ultrarrápida envolve o aquecimento extremamente rápido da biomassa. Neste método, os sólidos portadores de calor têm um papel muito importante no aquecimento da biomassa, resultando numa taxa de aquecimento muito elevada. Um separador gás-sólido separa os sólidos transportadores de calor dos gases não condensáveis e dos vapores condensáveis. Uma rápida diminuição da temperatura dos produtos primários (sólidos e gases) acontece após a pirólise. Os gases condensáveis são depois condensados para formar bio-óleo e os não condensáveis são expelidos ou retomam ao processo. Quanto aos sólidos transportadores de calor, são aquecidos num forno separado. Em seguida, um gás inerte transporta os sólidos quentes para o misturador. O tempo de residência é curto, uniforme e controlado com precisão. Para maximizar o rendimento dos produtos, a temperatura de pirólise é de cerca de 1000°C para os gases e cerca de 650°C para o líquido [4, 8].

A pirólise rápida é um processo de produção de combustíveis cujos estudos estão já bastante desenvolvidos. O processo referido tem alguns princípios de funcionamento para maximizar o produto que se pretende, neste caso o bio-óleo. Esses princípios estão relacionados com:

- as taxas de aquecimento e taxas de transferência de calor muito elevadas na zona de reação, o que implica que a biomassa tem de se encontrar finamente moída [$< 3\text{mm}$] devido à sua baixa condutividade térmica;
- a temperatura da reação de pirólise deve ser cuidadosamente controlada (cerca de 500°C) para maximizar o rendimento de produção de bio-óleo;
- os tempos de residência do vapor quente devem ser inferiores a 2 s para minimizar reações secundárias;
- a remoção rápida do carbonizado para minimizar o *cracking* de vapores e o rápido arrefecimento dos vapores de pirólise para formar o produto.

Tendo em conta as condições ótimas de operação já é possível produzir bio-óleo com um rendimento de cerca de 75% em base seca, juntamente com carbonizado e gás que pode ser utilizado dentro do processo para proporcionar os requisitos térmicos necessários [4].

Devido aos princípios já referidos, um processo de pirólise rápida deve conter os seguintes passos:

- Secagem da alimentação (humidade inferior a 10%) de modo a minimizar a água presente no produto
- Trituração da alimentação para assegurar uma reação rápida
- Pirólise
- Separação rápida e eficiente de sólidos
- Diminuição rápida de temperatura e recolha do produto líquido [4]

Uma representação esquemática de um processo de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante encontra-se na figura 3.6:

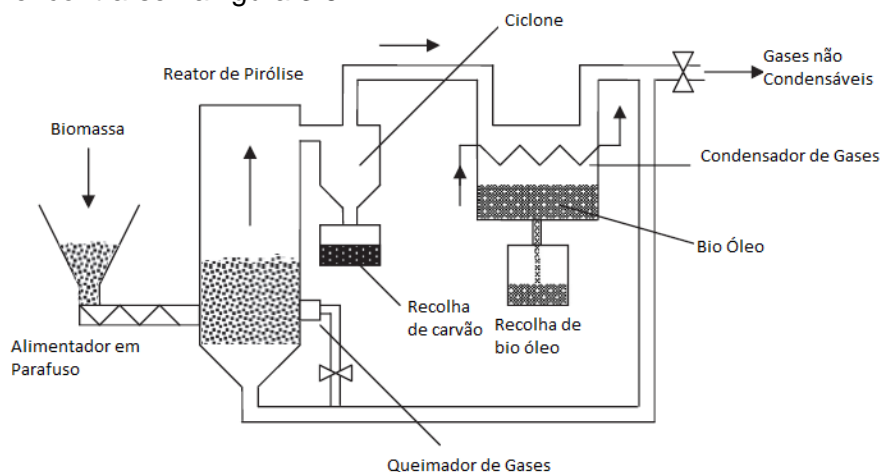


Figura 3.6: Processo pirolítico em leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [7].

Uma das vantagens deste processo é a simplicidade de gerar bio-óleo sendo este mais atrativo para a produção de combustíveis relativamente ao uso de biomassa gasificada ou não processada. Também pode ser prontamente armazenado e transportado. Este recurso é renovável, pode ser utilizado após a sua retirada da natureza ou como desperdício de indústrias ligadas a ela e não aumenta as emissões de CO₂, visto as plantas captarem o CO₂ que pode ser emitido pela própria pirólise [8].

3.3. Condições Operatórias que afetam o Processo

A pirólise rápida da biomassa já é possível ser realizada a nível industrial, mas ainda há muitos aspetos do processo que são em grande parte empíricos e que requerem um estudo aprofundado para poder melhorar o processo. Os aspetos principais são: o processo, o rendimento desejado, a consistência do produto (conseguir manter as características físico-químicas constantes ao longo do tempo) e as características do produto. Ao longo deste capítulo serão abordadas algumas condições operatórias importantes.

3.3.1. Transferência de Calor

Existem dois fatores importantes para a transferência de calor num reator de pirólise: transferência de calor da parede do reator para a partícula - como existe no reator ablativo e do meio de fluidização para a biomassa - caso dos reatores de fluidização borbulhante.

Podem ser consideradas duas formas principais de aquecimento de partículas de biomassa num sistema de pirólise rápida: transferência de calor por convecção do gás quente para a biomassa num reator de leito fluidizado e transferência de calor por condução entre o inerte e a biomassa. A pirólise em leito fluidizado utiliza uma mistura de sólidos inertes para transferir aproximadamente 90% do calor para a biomassa por condução com uma contribuição de transferência de calor por convecção gás-sólido de cerca de 10%. Ocorre também transferência de calor por radiação em todos os tipos de reatores, mas em menor escala. A característica mais importante da transferência de calor no reator ablativo é o contato da biomassa por pressão contra o disco aquecido. Isto remove as limitações de transferência de calor associadas ao tamanho de partícula [17].

A remoção do carbonizado é um requisito essencial quando são utilizadas partículas grandes (> 2 mm) para evitar reações de pirólise lenta. A baixa condutividade térmica da biomassa faz com que existam baixas taxas de aquecimento através de partículas maiores, o que leva ao aumento da formação de carbonizado que acaba por ser um catalisador ativo de reações secundárias [17].

Uma vez que a condutividade térmica da biomassa é muito baixa (0,1 W/m.K), a transferência de calor gás-sólido ocorre apenas em partículas pequenas de biomassa para

que aconteça um aquecimento rápido e uniforme obtendo-se assim rendimentos de bio-óleo elevados. À medida que o tamanho de partícula aumenta, os rendimentos de líquido diminuem uma vez que as reações secundárias dentro da partícula tornam-se cada vez mais significativas [17].

3.3.2. Fornecimento de Calor

A alta taxa de transferência de calor que é necessária para aquecer as partículas rapidamente impõe um requisito de concepção quer dos reatores, quer dos meios de aquecimento necessários às reações de pirólise. Como se pode ler em Basu [4], Reed sugeriu inicialmente que para se obterem condições de pirólise rápida, seriam necessários fluxos de calor de 50 W/cm^2 , mas com o trabalho experimental descobriu-se que esta condição não é necessária.

Para atingir as temperaturas de pirólise e as taxas de transferência de calor necessárias sugere-se o aquecimento por indução da parede do reator e a utilização de aquecedores elétricos de contacto. Num leito fluidizado circulante, a maior parte da transferência de calor será a partir da areia quente em circulação, tipicamente a uma razão mássica areia-biomassa de 20, o que, portanto, requer um sistema de reaquecimento de areia que funcione de forma eficiente. Num leito fluidizado convencional a areia requer uma fonte de calor externa. Espera-se que um sistema comercial utilize o carbonizado e o gás não condensável para os requisitos de calor do processo num sistema integrado [17].

A taxa de aquecimento das partículas de biomassa tem uma influência importante no rendimento e na composição do produto. O aquecimento rápido a uma temperatura moderada ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) produz uma quantidade de voláteis condensáveis mais elevada e por isso, mais líquido. Quando o aquecimento é mais lento nessa mesma gama de temperaturas produz-se mais carbonizado. Por exemplo, Debdoubi observou que durante a pirólise de madeira de esparto, quando a taxa de aquecimento aumentou de 50°C/min para 250°C/min , o rendimento do líquido aumentou de 45% para 68,5%, para uma temperatura de pirólise de 550°C [8].

Contudo, a taxa de aquecimento por si só não define o produto. O tempo de permanência do produto no reator é também importante. Durante o aquecimento lento, uma remoção lenta ou gradual dos voláteis do reator permite que ocorra uma reação secundária entre as partículas de carbonizado e os voláteis, conduzindo à formação de carbonizado secundário [8].

As normas usuais do dimensionamento do aquecimento num reator de pirólise dependem da finalidade a que este se destina. A velocidade de aquecimento, a temperatura

final e o tempo de residência dos gases interferem na quantidade de cada produto obtido. A tabela 3.3 apresenta de forma simplificada a informação a este respeito.

Tabela 3.3: Fatores operatórios para a maximização de um determinado produto [4]

Produto	Velocidade de Aquecimento (°C/s)	Temperatura Final (°C)	Tempo de residência do Gás
Carbonizado	< 0,01 a 2,0	< 450	Longo
Bio-óleo	Elevada	450-600	Curto
Gases	Moderada a lenta	700-900	Longo

3.3.3. Temperatura de Reação

É necessário distinguir entre temperatura de reação e temperatura do reator. A última é muito maior devido à necessidade de um gradiente de temperatura para efetuar a transferência de calor. Para a pirólise rápida, o limite inferior na decomposição da madeira é de aproximadamente 435°C para obter rendimentos de fase líquida de pelo menos 50% com baixos tempos de reação.

Existe um máximo de rendimento para o bio-óleo na faixa de 500-520°C para a maioria das formas de biomassa lenhosa.

Xue *et al.* [10] estudaram a pirólise de uma mistura de carvalho vermelho e polietileno de alta densidade num reator de leito fluidizado contínuo de laboratório numa gama de temperaturas de 525 a 675°C. Os produtos da pirólise foram analisados para avaliar a influência da temperatura de pirólise. Verificou-se que o aumento da temperatura de pirólise até 625°C promoveu a produção de bio-óleo e seu rendimento atingiu 57,6%. O aumento da temperatura de pirólise causou o *cracking* do óleo de pirólise para formar gases leves ricos em hidrocarbonetos. O rendimento de bio-óleo (relativo às fases orgânica e aquosa) da pirólise aumentou de 49,0% a 525°C para 57,6% a 625°C antes de diminuir para 44,5% a 675°C. Por outro lado, o rendimento para os gases não condensáveis permaneceu quase constante até 625°C e depois aumentou significativamente para a temperatura mais elevada (675°C).

Em comparação com a pirólise de carvalho vermelho apenas a 575°C, a pirólise de uma mistura de plástico e madeira melhorou a produção de óleo de pirólise de 50,3 para 55,2%. Num estudo anterior, a pirólise de carvalho vermelho a 500°C, utilizando o mesmo sistema de reator, resultou em 63,3% de óleo de pirólise, que é muito superior a 50,3% a 575°C. Assim, para o carvalho vermelho por si só, o aumento da temperatura de pirólise acima de 500°C reduziria a produção de bio-óleo [10].

Uzun *et al.* [19] estudaram o efeito da temperatura da pirólise rápida de resíduos de azinheira na composição dos produtos obtidos. Foi estudada a pirólise rápida do resíduo de azinheira a várias temperaturas (400, 500, 550 e 700°C) com uma taxa de aquecimento constante (300°C/min). A composição química e a temperatura são fatores importantes para determinar o comportamento térmico da biomassa. Aumentar o teor de hemicelulose e celulose aumenta a liberação de voláteis. No entanto, o aumento do teor de lenhina aumenta o carbonizado. A decomposição térmica do resíduo de azinheira começa aproximadamente a 220°C. A hemicelulose começa a decompor-se termicamente a 220°C e, em seguida, a desvolatilização principal ocorre a 250-350°C até 500°C. Após este ponto, uma lenta perda de peso adicional ocorre até 720°C. Portanto, 500°C é a temperatura ideal para produzir voláteis. A altas temperaturas, o conteúdo aromático do bio-óleo aumenta enquanto o conteúdo de substâncias polares diminui. Caso se aumente a temperatura é também aumentada a produção de H₂ e CO enquanto se diminui a produção de CO₂ [19].

3.3.4. Tempo de Residência

Como já foi referido no capítulo 3.1, a pirólise pode ser classificada como lenta e rápida. O tempo de residência mais curto favorece a produção de bio-óleo devido à remoção rápida de vapores orgânicos de reatores que minimizam as reações secundárias.

Para a pirólise do bagaço de sorgo bruto a 525°C, Scott *et al.* [20] observaram que um aumento no tempo de residência do vapor de 0,2 a 0,9 s resultou numa diminuição dos rendimentos de bio-óleo de 75% para 57%, enquanto os rendimentos de carbonizado e gás aumentaram. Da mesma forma, durante a pirólise de madeira a 700°C, o rendimento de bio-óleo caiu de 22% para 15% quando o tempo de residência de vapor aumentou de 0,7 a 1,7 s [20]. Embora o efeito sobre o tempo de residência na distribuição dos produtos seja estudada, a interação entre o tempo de residência do vapor e a temperatura de pirólise não afeta apenas os rendimentos do produto, mas também a qualidade do produto.

Arni *et al.* [21] examinaram a conversão de bagaço de cana-de-açúcar em gás de síntese. A conversão foi realizada experimentalmente num reator de pirólise em descontínuo. Foram comparados dois métodos de pirólise: pirólise rápida (120 a 127°C/min.) e pirólise lenta (45 a 50°C/min.). Esta comparação baseou-se na decomposição térmica da biomassa em combustível e nos rendimentos dos produtos. Uma vez que os rendimentos são afetados quer pelo tipo de pirólise quer pela temperatura de operação do reator, as comparações foram conduzidas para três valores de temperatura fixa de 480, 580 e 680 °C. Os resultados revelaram que a pirólise convencional produz mais gás de síntese com o aumento de temperatura. Os gases libertados durante a decomposição térmica da biomassa foram identificados como H₂, CO, CO₂, CH₄ e alguns hidrocarbonetos de massa molar maior, como

C_2H_4 e C_2H_6 . Para ambos os processos, a baixa temperatura favorecia a produção de metano além do hidrogénio, enquanto a alta temperatura favorecia a produção de hidrogénio [21].

Soria-Verdugo *et al.* [22] estudaram a pirólise de lamas de esgoto num reator de aço inoxidável operando em condições de leito fixo e fluidizado borbulhante. Neste estudo foi aplicada uma nova técnica: realizou-se a medição da massa de todo o reator e da amostra com precisão suficiente para detetar a massa libertada pela amostra durante a pirólise. Esta técnica permitiu avaliar a evolução da massa de lamas no leito durante a pirólise ao longo do tempo. A partir da medição da massa do resíduo sólido remanescente no reator, o tempo de pirólise da amostra das lamas pode ser obtido com precisão para as várias condições de funcionamento.

Foram usadas diferentes condições operatórias tais como: a temperatura do leito e a velocidade do azoto usado como meio de fluidização. Um aumento da velocidade do azoto operando o reator como um leito fluidizado borbulhante de baixa velocidade acelera consideravelmente o processo de pirólise. O processo de pirólise pode também ser acelerado aumentando a temperatura do reator, mas o efeito da temperatura é mais baixo do que da velocidade do azoto [22].

Para velocidades de gás elevadas, correspondendo a um regime de leito fluidizado borbulhante, o processo de pirólise foi acelerado devido à maior taxa de aquecimento das partículas em comparação com reatores de leito fixo. A percentagem de matéria volátil libertada pela amostra durante a pirólise num reator de leito fluidizado borbulhante foi de cerca de 53,4% para uma temperatura de leito de 500°C e 60,1% para uma temperatura de 600°C. Estes resultados estão de acordo com a literatura, e muito semelhantes aos obtidos a partir de uma análise termogravimétrica das amostras. A quantidade de matéria volátil libertada pelas lamas de esgoto é ligeiramente inferior quando o processo de pirólise é realizado num reator de leito fixo [22].

O tempo de pirólise foi determinado experimentalmente a partir da evolução da fração reagida das lamas. Quando a velocidade do gás aumenta, a amostra tende a perder massa mais rapidamente devido às maiores taxas de aquecimento características dos leitos fluidizados borbulhantes. O efeito da temperatura do reator é significativo para baixas velocidades de gás, enquanto que para velocidades de gás elevadas a influência da temperatura do leito fluidizado é desprezável [22].

3.3.5. Preparação da Alimentação e sua Composição

Os requisitos de taxa de transferência de calor impõem limitações de tamanho de partícula na alimentação de alguns reatores.

A secagem é usualmente exigida visto que é necessária uma humidade máxima de 10%, a menos que um material naturalmente seco, tal como palha, esteja disponível. Devido ao facto de que é gerada água durante a pirólise, o bio-óleo contém sempre pelo menos cerca de 15% de água, com um rendimento do produto de cerca de 60%. Esta água não pode ser removida por métodos convencionais como a destilação. O efeito da água é complexo na medida em que afeta a estabilidade, a viscosidade, o pH, entre outras propriedades do bio-óleo. A condensação seletiva pode reduzir o teor de água, mas à custa de problemas de funcionamento e de uma possível perda de componentes voláteis de baixo peso molecular [17].

A composição da biomassa, especialmente a sua relação hidrogénio-carbono (H/C) também tem uma influência importante no rendimento da pirólise. Cada um dos três constituintes principais de uma biomassa lenhocelulósica tem a sua gama de temperatura de decomposição característica.

Dewangan *et al.* [22] estudaram o efeito da alimentação de diferentes razões de um plástico e de um tipo de biomassa nas diferentes fases produzidas e a diferentes temperaturas. A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, do polietileno de baixa densidade (LPDE) e suas misturas de diferentes proporções foram realizadas num reator semi contínuo com temperaturas variáveis entre 350 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 ± 1 °C/min. Misturas de matéria-prima de bagaço de cana-de-açúcar e polietileno de baixa densidade com razões de 9:1, 3:1, 1:1 e 1:3 também foram pirolisadas.

Os rendimentos máximos de produto líquido para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e para LDPE obtidos foram 47,15% e 74,40%, respetivamente, enquanto que o rendimento máximo de produto líquido para a co pirólise de bagaço de cana-de-açúcar/polietileno de baixa densidade foi de 52,75% a 500 °C com proporção de mistura 1:1. Observou-se uma melhoria significativa do poder calorífico para o óleo co pirolítico em comparação com o óleo pirolítico proveniente do bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados da análise de GC-MS (cromatografia gasosa - espectrometria de massa) e FTIR (espectroscopia de infravermelhos) confirmaram a interação entre o bagaço de cana-de-açúcar e o polietileno de baixa densidade durante a copirólise. Resultou então uma quantidade decrescente de compostos oxigenados, fenol e compostos ácidos, o que tornou o processo de co pirólise mais favorável para a produção de combustível de alto valor calorífico [23].

Os constituintes individuais da biomassa sofrem pirólise de forma diferente, originando contribuições variáveis e diferentes rendimentos. Por exemplo, a celulose e a hemicelulose são as principais fontes de matéria volátil na biomassa lenhocelulósica. Destes, a celulose é uma fonte primária de vapor condensável. A hemicelulose, por outro lado, produz mais gases não condensáveis e menos carbonizado que o libertado pela celulose. Devido ao seu conteúdo aromático, a lenhina degrada-se lentamente, contribuindo de forma significativa para a produção de carbonizado.

3.3.6. Recolha de Líquidos

Quando se dimensiona um reator de pirólise, não se deve focar apenas no reator em si, mas também em todo o equipamento anexo que é necessário. Para recolher e condensar os vapores presentes nos gases é necessária a implementação de um condensador.

Os vapores de pirólise têm propriedades semelhantes ao fumo do cigarro e por isso a possibilidade de condensação é baixa. Os vapores obtidos estão tipicamente presentes num gás inerte em concentrações relativamente baixas, o que aumenta os problemas de arrefecimento e condensação. Os condensadores eletrostáticos são eficazes e são usados em muitos estudos, contudo para o processamento em maior escala leva a algum tipo de contacto com um líquido frigorígeno. O arrefecimento lento conduz à recolha preferencial dos componentes derivados da lenhina, que é um líquido viscoso que pode conduzir ao bloqueio do equipamento de permuta de calor e ao fracionamento do líquido [17].

4. Pirólise Rápida - Estado da Arte

Ao longo deste capítulo é apresentado um resumo de trabalhos experimentais e teóricos realizados até agora sobre a pirólise rápida, mais propriamente em reatores de leito fluidizado borbulhante.

4.1. Trabalho Experimental/Teórico acerca de Pirólise Rápida

Um dos principais componentes da biomassa é a celulose. A temperatura de reação desempenha um papel crucial no processo de pirólise. Quando as outras condições de operação permanecem constantes, a relação entre o rendimento dos produtos de pirólise da celulose com a temperatura é mostrada na figura 4.1 [24].

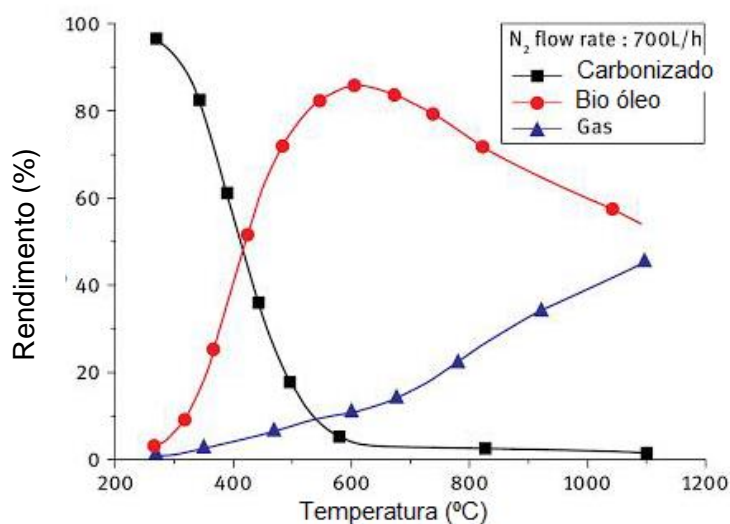


Figura 4.1: Rendimento de pirólise da celulose com a temperatura [24]

Devido ao aquecimento deficiente enquanto a temperatura é baixa, a celulose sofre desidratação e liberta uma pequena quantidade de substâncias voláteis sendo assim o carbonizado é o principal produto. A taxa de aquecimento aumenta com o aumento da temperatura, levando à formação de levoglucosano pela quebra das ligações glicosídicas, acompanhada da rutura do anel de monómeros de celulose e quebra adicional de intermediários abertos no anel para produzir gases com baixos pesos moleculares e voláteis condensáveis, portanto o rendimento de bio-óleo aumenta e atinge o máximo a uma temperatura de 610°C. O rendimento dos gases varia suavemente, a produção de carbonetos diminui obviamente com a temperatura elevada, resultante da reação exotérmica geral da formação de carvão. Segundo Wang e Luo [24], Luo *et al.* obtiveram um rendimento máximo de 58,6% em bio-óleo na pirólise da celulose a cerca de 450°C num reator de leito fixo e Kojima *et al.* [24] estudou a pirólise de celulose num reator de leito fluidizado borbulhante e obteve o rendimento máximo de bio-óleo de 63% a cerca de 400°C.

A temperatura de reação também tem um impacto significativo na composição dos produtos de pirólise e na influência da temperatura de reação sobre o rendimento dos

principais componentes do bio-óleo, nomeadamente o levoglucosano, o hidroxiacetaldeído e a hidroxiacetona. Com o aumento da temperatura, o teor de levoglucosano no bio-óleo diminui continuamente, enquanto o rendimento global apresenta uma tendência que primeiro aumenta e depois diminui com um máximo de 53,3% a cerca de 580°C. O teor de hidroxiacetaldeído e hidroxiacetona no bio-óleo e os seus rendimentos continuam a aumentar [24].

O tempo de residência da biomassa apresenta duas vertentes: o tempo de residência da fase sólida e o tempo de residência da fase gasosa, sendo o mais usado o último. A figura 4.2 mostra os efeitos do tempo de residência na distribuição do produto da pirólise de celulose a 610°C.

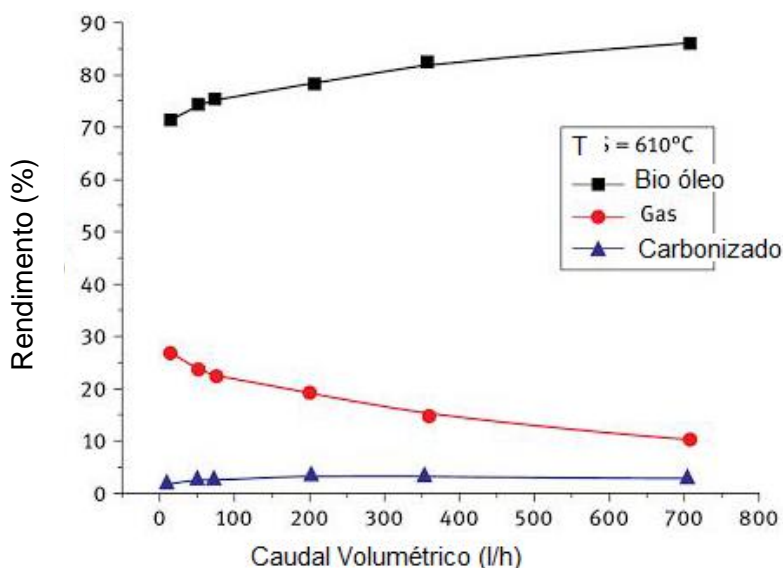


Figura 4.2: Rendimento de pirólise da celulose com o caudal volumétrico do gás de arraste.

Os cálculos mostram que o tempo de permanência de voláteis na zona de reação era de cerca de 0,1 s quando o caudal volumétrico do gás de fluidização era de 700 L / h. Com um aumento do caudal volumétrico, o tempo de residência dos voláteis diminui, a produção de gás cai ligeiramente e, por isso, produz-se mais bio-óleo. Este facto ocorre devido à quebra de ligações secundárias dos voláteis. Portanto, para maximizar o rendimento do bio-óleo, além de se otimizar a temperatura, deve-se baixar o tempo de residência partindo da hipótese de que continua a ocorrer pirólise completa.

Outro dos compostos presentes na maioria dos tipos de biomassa é a lenhina. Fan *et al.* [25] analisaram os efeitos dos parâmetros do processo de pirólise sobre o rendimento e composição química do bio-óleo. Vários parâmetros do processo, incluindo a temperatura de pirólise, o tipo de reator, as características da lenhina, o tempo de residência e caudal mássico, foram discutidos e as condições ótimas para o rendimento e a qualidade do bio-óleo foram encontradas.

A quebra de várias ligações químicas presentes na lenhina necessita da energia fornecida pelo aumento da temperatura. A análise termogravimétrica da lenhina mostra que o comportamento de decomposição térmica apresenta principalmente três fases envolvendo a libertação de água, a desvolatilização e a quebra das ligações mais fortes. A maioria dos compostos fenólicos, juntamente com algumas moléculas mais pequenas, como cetonas, aldeídos e ácidos, são produzidos na segunda fase, geralmente abaixo de 500 °C. Segundo Fan *et al.* [25], a maior perda de massa da lenhina ocorre numa gama de temperatura de cerca de 370-400 °C, que é maior do que a hemicelulose (200-350 °C) e a celulose (330-370 °C). Os resultados indicam que a lenhina é mais difícil de decompor em comparação com os outros componentes da biomassa devido à presença dessas ligações fortes carbono-carbono, que preservam maior energia de ligação.

Os leitos fixos têm sido amplamente aplicados na pirólise de biomassa. No entanto, como a fonte de calor é geralmente acoplada no exterior do leito, a taxa de aquecimento é muito desigual e a eficiência de aquecimento é baixa, resultando em menor rendimento de bio-óleo, bem como menor homogeneidade dos produtos finais. No entanto, o leito fixo é adequado para o processo de pirólise catalítica. Segundo Fan *et al.* [25], quando ocorre a pirólise catalítica da lenhina ocorre uma elevada produção de aromáticos. Isto acontece devido ao facto de que o produto primário da pirólise da lenhina precisa atravessar o longo leito catalítico, proporcionando um maior contato entre os vapores de pirólise e o catalisador.

Em comparação com o reator de leito fixo, o reator de leito fluidizado fornece um aquecimento mais homogêneo para a pirólise. A fluidização maximiza a mistura e a interação entre o gás e as partículas, resultando numa transferência de calor por convecção mais eficiente, uma temperatura homogênea e uma excelente taxa de reação. A pirólise da lenhina com o reator de leito fluidizado produz menos guaiacóis em comparação com o reator de leito fixo. Embora a seletividade química dependa de vários fatores, como as condições da reação e a fonte da lenhina, a alta eficiência da transferência de calor do leito fluidizado também garante uma temperatura elevada e uniforme durante a pirólise, o que é propício para a metoxilação da lenhina [25].

O tempo de residência pode ser definido como o tempo médio que os vapores de pirólise permanecem no reator. Como já foi referido anteriormente, um tempo de residência superior a 2 s aumenta o rendimento de gases não condensáveis e compostos orgânicos leves, enquanto diminui o rendimento do bio-óleo através do aumento da taxa de decomposição secundária dos vapores de pirólise. Além disso, o aumento do tempo de residência também poderia promover a repolimerização dos vapores primários formando carbonizado.

Como quanto mais curto for o tempo de residência, a quantidade de produtos que contêm macromoléculas aumenta devido à quebra aleatória das ligações da lenhina. Segundo Fan *et al.* [25], a conversão de xilenol e cresol em fenol aumenta com o aumento do tempo de residência indicando que um tempo de residência mais longo favorece as reações de desmetilação. No entanto, também deve ser notado que o tempo de residência é afetado por vários fatores, como temperatura, taxa de aquecimento e outros parâmetros.

Quanto ao caudal mássico de alimentação, é necessária uma taxa de alimentação adequada para o rendimento máximo de bio-óleo. Isto ocorre porque um aumento inicial da taxa de alimentação aliada a uma taxa de fornecimento de calor adequada aumenta a produção de vapores de pirólise. Segundo Fan *et al.* [25], um aumento adicional da taxa de alimentação diminuirá o rendimento do bio-óleo, uma vez que um alto caudal mássico de alimentação reduz significativamente a taxa de aquecimento das partículas de biomassa. O efeito da taxa de alimentação sobre os rendimentos dos produtos de pirólise é complexo e varia significativamente com o fornecimento de energia e a configuração do reator de pirólise.

Luo *et al.* [26] examinaram a capacidade de realizar a pirólise de aparas de madeira em vez de pequenas partículas. Esta possibilidade seria muito útil, para que exista uma grande redução de custos de moagem (7-9% dos custos totais do processo). Com este objetivo em mente, projetaram e construíram um reator ablativo de laboratório para a pirólise rápida de aparas de madeira inteiras e até mesmo galhos, convertendo-os diretamente em bio-óleo. O rendimento em bio-óleo da pirólise rápida de aparas de madeira foi de 60%, sendo semelhante ao de partículas menores. Além disso, o rendimento e a composição do bio-óleo obtidos pelo reator ablativo foram semelhantes aos obtidos a partir de um reator de leito fluidizado com partículas menores que 1 mm, apenas com pequenas diferenças (rendimento e PCS ligeiramente mais baixos e maior teor de água) atribuídos aos tempos de residência de vapor mais longos no reator ablativo, que promovem reações secundárias. Após a modelagem e comparando com os resultados obtidos, confirmou-se que a radiação dos componentes quentes não decompõe significativamente a madeira antes do contato direto com a superfície metálica quente. As descobertas deste trabalho têm o potencial de incentivar novos desenvolvimentos para pequenas unidades de pirólise ablativa móvel para eliminação de resíduos florestais [26]. Na figura 4.3, apresenta-se um gráfico que compara os rendimentos obtidos pelo reator ablativo e pelo reator de leito fluidizado.

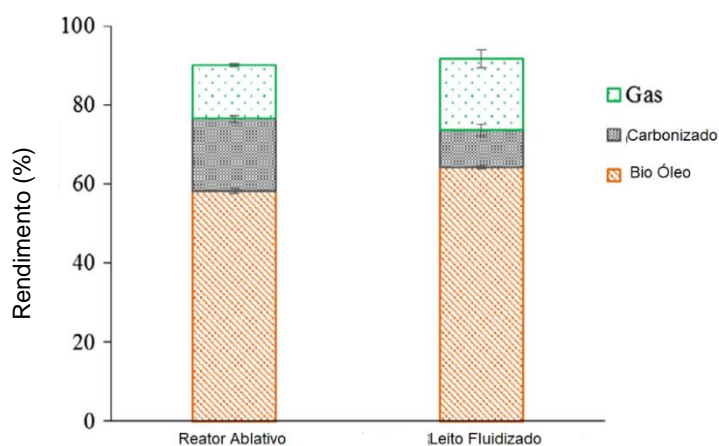


Figura 4.3: Comparação de rendimentos entre o reator ablativo e o reator de leito fluidizado [26]

Blanco *et al.* apresentaram um modelo matemático para o processo de pirólise rápida de biomassa num leito fluidizado borbulhante. O modelo foi desenvolvido em estado transitório, é unidimensional e está baseado na teoria das duas fases. Foi utilizado um mecanismo de reação semi global em duas etapas, considerando a formação preliminar dos produtos e as reações secundárias dos vapores. Além disso, foram propostos balanços populacionais para a distribuição densidade/temperatura das partículas e a distribuição do tamanho da bolha. O modelo pode prever a temperatura das fases, a distribuição e os rendimentos dos produtos, a taxa de aquecimento das partículas e o tempo de residência dos gases. Finalmente, foi proposto um algoritmo de solução para o modelo, podendo-se encontrar um bom ajuste entre resultados de simulação e os dados experimentais. Na figura 4.4, encontra-se os resultados experimentais contrapostos com as previsões teóricas apresentadas [1].

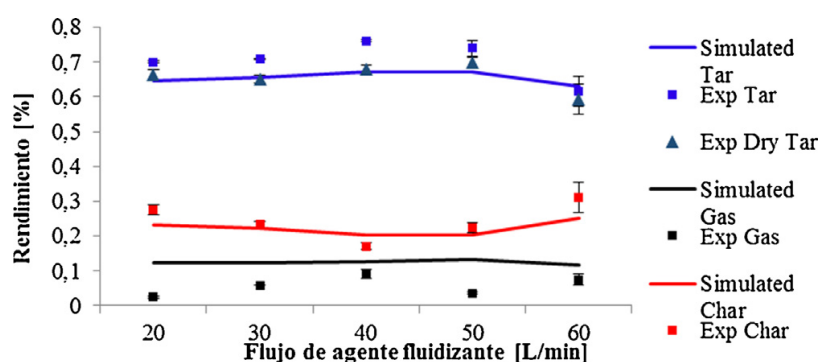


Figura 4.4: Resultados experimentais vs. previsões teóricas do trabalho de Blanco e Chejne [1].

Já Jaramillo-Arango *et al.* [27] estudaram o efeito da temperatura sobre a pirólise de lodo anaerobiamente digerido por meio da caracterização química dos gases, líquidos e sólidos libertados em um reator de leito fluidizado entre 300 e 800°C. Observou-se que os gases eram principalmente compostos por CO e CO₂, enquanto que os líquidos eram

principalmente água pirolítica. Foram realizados balanços a espécies típicas para analisar a distribuição dos diferentes elementos em cada fase e, como resultado, a possibilidade de reações de redução de óxido no carbonizado foram encontradas. Na figura 4.5, encontram-se expressos os rendimentos de cada fase e principais componentes encontrados.

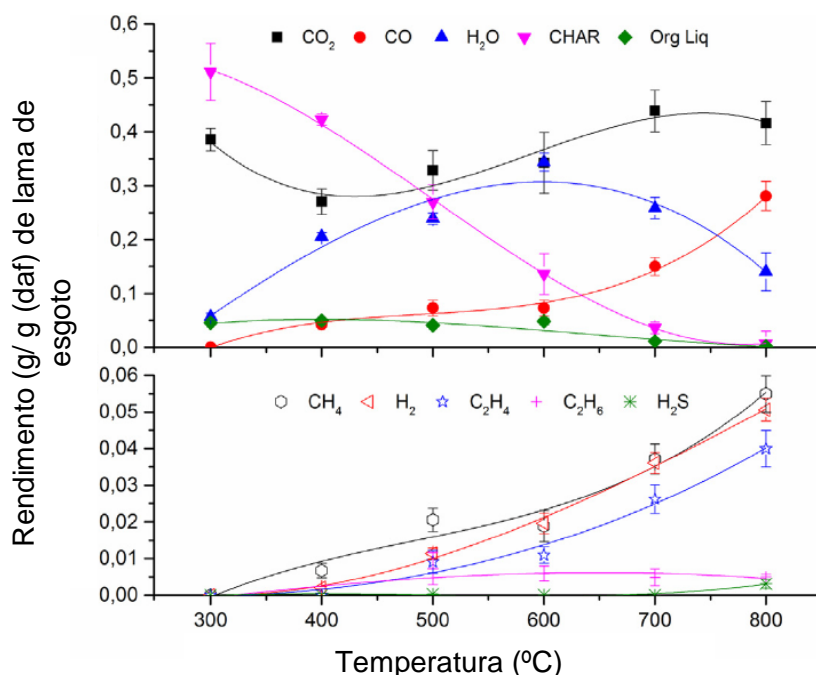


Figura 4.5: Rendimento dos principais componentes obtidos por pirólise rápida de lodo de esgoto [27].

Finalmente, os rendimentos de fluidos orgânicos de carbonizado, H₂O, CO₂, CO, CH₄ e H₂ foram ajustados a uma função cúbica de temperatura presente na equação (4.1), na qual T corresponde à temperatura em graus Celsius.

$$\eta = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.1)$$

Na tabela 4.1 estão apresentados os resultados obtidos e os parâmetros estimados para a equação 4.1 [27].

Tabela 4.1: Parâmetros encontrados para a correlação empírica e respetivo coeficiente de correlação.

Parâmetros	Carbonizado	H ₂ O	Fase Orgânica	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
a × 10 ²	15,35	-30,36	-2,242	194,9	-69,55	-8,660	3,052
b × 10 ⁴	36,30	7,867	3,768	-96,20	44,10	5,050	-2,187
c × 10 ⁷	-101,0	24,72	-5,439	176,5	-88,02	-9,176	4,393
d × 10 ¹⁰	66,72	-34,56	1,331	-100,3	60,14	6,351	-1,677
R ²	0,999	0,847	0,704	0,769	0,987	0,936	0,993

Shoji *et al.* estudaram a inibição completa da formação de carbonizado a partir de celulose em pirólise rápida na presença de substâncias aromáticas. As substâncias aromáticas estabilizam o levoglucosano e outros monómeros por solvatação contra a decomposição térmica, incluindo a formação de carbonizado. A celulose foi aquecida com vários tipos de substâncias aromáticas numa manta de aquecimento - pirólise lenta ou inserindo uma amostra num recipiente de cerâmica num forno pré-aquecido a 700 °C sob um fluxo de azoto - pirólise rápida [28].

Como resultado, apenas a pirólise rápida em substâncias aromáticas com substituintes polares e pontos de ebulição elevados (>400°C) inibem completamente a formação de carvão. O principal produto condensável é o levoglucosano e a seletividade aumenta em presença de substâncias aromáticas [28].

Aho *et al.* estudaram o comportamento da pirólise de duas polpas de beterraba diferentes usando um reator de leito. Quatro temperaturas de reação, variando de 673 a 823 K foram utilizadas. A distribuição das fases dos produtos e a composição dos bio-óleos foram afetadas pelas diferentes matérias-primas e temperaturas [29].

Como resultado foi possível identificar e quantificar cerca de 72% dos compostos oxigenados orgânicos presentes no bio-óleo. Os rendimentos de carbonizado e água diminuíram e o rendimento do gás aumentou para todos os materiais quando foram aplicadas temperaturas mais elevadas. O rendimento de gás total é maior para a polpa de beterraba em comparação com a polpa de beterraba livre de pectina devido à maior concentração de cinzas na amostra anterior, embora as proporções entre CO e CO₂ sejam semelhantes. O teor de carbono aumenta enquanto as quantidades de hidrogénio e oxigénio no carbonizado diminuem com o aumento da temperatura. O conteúdo de azoto atinge um máximo para as polpas de beterraba e para os bio-óleos de polpas de beterraba. As composições químicas dos componentes mais abundantes na fase orgânica são bastante semelhantes [29].

Choi *et al.* estudaram o efeito da lavagem com água de *Saccharina japonica* usada como alimentação para pirólise rápida num reator de leito fluidizado borbulhante. Como os altos teores de minerais em *S. japonica* causam a incrustação de cinzas ou a aglomeração do carbonizado e do leito do reator, *S. japonica* foi lavada com água como pré-tratamento para remover minerais e materiais pegajosos. As amostras de *S. japonica* pré-tratadas foram decompostas entre 200 e 350°C a taxas de aquecimento de 5-20 °C/min [30].

Como resultado obteve-se que a energia de ativação calculada aumentou de 36,31 para 393,01 kJ/mol quando a conversão de pirólise aumentou de 5 para 60%. Os rendimentos de bio-óleo foram 25,57-31,27% sob as condições de pirólise investigadas (temperatura: 350-450 °C e velocidade de fluidização: 2,0 a 4,5 vezes a u_{mf}). O maior rendimento de bio-óleo

conseguido (31,27%) de *S. japonica* lavada com água foi obtido a 375°C e 4,0 vezes a u_{mf} , e os PCS das fases orgânica e aquosa no bio-óleo foram de 31,47 e 5,41 MJ/kg, respectivamente. O teor de cinzas no carbonizado aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto o teor de carbono e PCS diminuíram [30].

4.2. Fluidização

O método mais utilizado para a pirólise rápida de biomassa é o de leito fluidizado borbulhante.

Em primeiro lugar é necessário entender o fenómeno de fluidização. Este processo ocorre quando partículas sólidas são atravessadas por um gás ou um líquido formando uma suspensão. Esta suspensão tem as mesmas características de um fluido. Para os sistemas gás-sólido, existem pelo menos quatro regimes de fluidização diferentes e observáveis experimentalmente: leito fixo, fluidização particulada, fluidização borbulhante e fluidização turbulenta. Nem todos esses regimes podem ser observados em todos os sistemas porque alguns regimes também dependem do tamanho do equipamento utilizado [31].

Quando um fluido atravessa verticalmente um conjunto de partículas a um caudal baixo, este simplesmente percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias, formando um leito fixo. Com o aumento do caudal as partículas começam a afastar-se e algumas atingem um estado de vibração, movendo-se ligeiramente, formando um leito expandido. Com um caudal de fluido ainda maior, atinge-se um estado de fluidização. Este ocorre quando todas as partículas estão suspensas apenas pela passagem do fluido devido ao facto de as forças de fricção entre as partículas e o fluido igualam o peso aparente das partículas. A este estado chama-se fluidização incipiente. Quando se aumenta o caudal de um gás ocorre uma grande instabilidade devido ao borbulhamento e à presença de caminhos preferências. Devido a isso, a agitação torna-se mais violenta e o movimento dos sólidos torna-se mais vigoroso, atingindo-se a fluidização borbulhante. Na figura 4.6, encontra-se uma representação dos três tipos de fluidização descritos anteriormente [32].

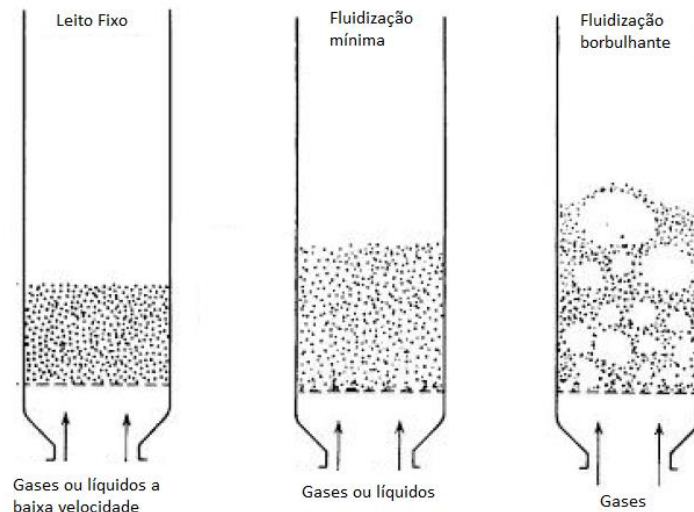


Figura 4.6: Leito fixo, Leito fluidizado, Leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [31].

Na fluidização de *slugging* também acontecem vários regimes associados ao tipo de partícula e à velocidade de meio fluidizante utilizada. Neste tipo de sistema, as bolhas de gás coalescem e crescem à medida que se elevam. Num leito suficientemente profundo e de diâmetro pequeno, podem eventualmente tornar-se bolhas suficientemente grandes para se espalharem pelo vaso. No caso de partículas finas, elas fluem suavemente pela parede em torno do vazio crescente de gás. Este fenómeno é chamado de *slugging* com *slugs* axiais. Para partículas maiores, a porção do leito acima da bolha é empurrada para cima, num efeito semelhante a um pistão. As partículas caem do *slug*, que finalmente se desintegra. Imediatamente após, outro *slug* forma-se e este movimento oscilatório instável é repetido. Isso é chamado de *slug* plano. O *slugging* é especialmente grave em leitos fluidizados em equipamentos longos e estreitos. Estes tipos de slugs encontram-se representadas na figura 4.7

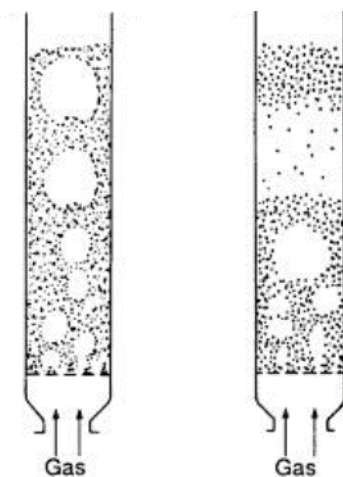


Figura 4.7: Fluidização de *slug* axial e *slug* plano [31].

Quando partículas finas são fluidizadas a um caudal de gás suficientemente elevado, a velocidade terminal dos sólidos é excedida, a superfície superior do leito desaparece, o arrastamento torna-se apreciável e, em vez de bolhas, observa-se um movimento turbulento de grupos sólidos e vazios de gás de vários tamanhos e formas. Este é o leito fluidizado turbulento, que se segue ao leito fluidizado borbulhante, quando existe um aumento de velocidade do gás. Este tipo de fluidização encontra-se na figura 4.8 [31].



Figura 4.8: Leito fluidizado turbulento [31].

Para uma melhor compreensão dos tipos de fluidização existentes é também necessário conhecer um dos elementos mais importantes num leito, as partículas. Estes componentes podem ser classificados pelo seu tamanho. A classificação foi realizada por Geldart. Esta classificação categorizou as partículas em quatro grupos: A, B, C e D [33].

As partículas do grupo Geldart A, apresentam as seguintes características:

- O diâmetro de partícula (d_p) e a densidade de partícula (ρ_p) são pequenos;
- A velocidade mínima de borbulhamento (u_{mb}) é significativamente maior do que a velocidade mínima de fluidização (u_{mf});
- A expansão do leito antes do início do borbulhamento é grande;
- A mistura entre o gás e as partículas na fase de emulsão é grande;
- O tamanho das bolhas é reduzido, quer usando uma maior distribuição de tamanho de partícula, quer reduzindo o diâmetro médio da partícula;
- $d_p \sim 30\text{-}100 \mu\text{m}$.

Já as partículas do grupo Geldart B apresentam os atributos que se seguem:

- U_{mb} e U_{mf} são quase idênticas;

- O refluxo de gás na fase de emulsão é menor;
- O tamanho das bolhas é quase independente do diâmetro médio da partícula e da largura da distribuição de tamanho de partículas;
- $d_p \sim 100-1000 \mu\text{m}$.

As partículas do grupo Geldart C têm as particularidades subsequentes:

- As partículas são difíceis de fluidizar e a formação de caminhos preferenciais ocorre;
- As forças entre partículas afetam muito o comportamento de fluidização;
- A compactação mecânica em pó, antes da fluidização, afeta muito o comportamento de fluidização, mesmo depois deste ter sido completamente fluidizado durante algum tempo;
- $d_p \sim 0-30 \mu\text{m}$

Por fim, as partículas do grupo D são descritas como:

- Partículas muito grandes ou muito densas;
- As bolhas coalescem rapidamente e têm grandes dimensões;
- As bolhas sobem mais lentamente do que o resto do gás que percola através da emulsão;
- $d_p \sim > 1000 \mu\text{m}$

A forma mais simples de conseguir distinguir o tipo de fluidização adotada é através das velocidades mínimas que ocorrem em cada fenómeno. Na tabela 4.2, encontra-se um quadro que descreve esses mesmos intervalos de velocidades [33].

Tabela 4.2: Intervalos de velocidade, tipo de fluidização e característica do leito [33].

Intervalo	Tipo de Fluidização	Características do Leito
$0 \leq U \leq U_{mf}$	Leito Fixo	As partículas estão em repouso e o gás flui através dos interstícios
$U_{mf} \leq U \leq U_{mb}$	Fluidização Particulada	O leito expande-se suavemente e de forma homogênea. A superfície superior é bem definida e o movimento de partículas é de pequena escala.
$U_{mb} \leq U \leq U_{ms}$	Fluidização Borbulhante	Os vazios do gás formam - se perto do distribuidor, coalescem, crescem, sobem para a superfície e por fim desintegram-se.

O tipo de partículas maioritariamente utilizado neste tipo de reatores são as Geldart A e B, devido ao seu tamanho intermédio de partícula [33].

A primeira das velocidades necessária a calcular é a velocidade mínima de fluidização. Este conceito advém do balanço de forças realizado às partículas, ou seja, perda de carga do fluido ao longo do leito é igual ao peso aparente das partículas por unidade de área do leito. A equação (4.2), sintetiza este balanço, na qual H corresponde à altura do leito, A à área de secção perpendicular ao escoamento, ϵ à porosidade, o índice f corresponde ao fluido e g à aceleração da gravidade.

$$\text{Queda de Pressão} = \frac{\text{Peso da Partícula} - \text{Impulsão}}{\text{Área Seccional do Leito}} \quad (4.2)$$

$$\Delta p_b = \frac{H \times A \times (1 - \epsilon) \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{A} \quad (4.3)$$

Para calcular a velocidade mínima de fluidização admite-se que que no ponto de fluidização incipiente a perda de carga em leito fixo iguala as perdas de carga em leito fluidizado. Ergun determinou que existe um contributo laminar e um contributo turbulento para a velocidade mínima de fluidização. As equações encontradas encontram-se em (4.4) e (4.5) [28, 31]. O parâmetro Re corresponde ao número de Reynolds da partícula, μ à viscosidade dinâmica do fluido, u à velocidade superficial do fluido e d_p é o diâmetro equivalente das partículas.

$$\text{Re}_{mf} = \frac{\rho_p \times u_{mf} \times d_p}{\mu} \quad (4.4)$$

$$\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g \times d_p^3}{\mu^2} = 150 \times \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\Phi^2 \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf} + 1,75 \times \frac{1}{\Phi \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf}^2 \quad (4.5)$$

Wen e Wu através de trabalho experimental sugeriram valores típicos para alguns parâmetros da equação de Ergun. Esses valores estão expressos na equação 4.7.

$$\frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\Phi^2 \times \epsilon_{mf}^3} = 11 \quad \frac{1}{\Phi \times \epsilon_{mf}^3} = 14 \quad (4.7)$$

A velocidade mínima de *slugging* é aquela que não deve ser ultrapassada para que não exista a formação de *slugs* indesejáveis porque estão concentrados no centro do reator ou junto às paredes. A equação 4.8 permite determinar essa velocidade [35]. O parâmetro D_r corresponde ao diâmetro do reator e H_{mf} à altura mínima de fluidização

$$u_{ms} = u_{mf} + 0,16 \times (1,34 \times D_r^{0,175} - H_{mf})^2 + 0,07 \times (g \times D_r)^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Por fim é necessário determinar a velocidade terminal das partículas (u_t). A direção do movimento da partícula dependerá se a densidade da partícula é maior ou menor que a do fluido na qual está contida. Se a densidade de partículas for menor, estas tenderão a subir, enquanto que se for maior, elas vão cair. Quanto mais próxima da velocidade terminal é a velocidade do fluido maior é a probabilidade de uma partícula ser transportada com o fluido.

Para determinar a velocidade terminal seria também necessário conhecer o regime de escoamento. Se este regime não for conhecido terá de se adotar um método alternativo. Para tal vai-se adotar o método proposto por Haiden e Levenspiel. Os autores propõem a utilização de dois parâmetros adimensionais: tamanho de partícula (d_p^*) e velocidade terminal (v_t^*). As equações para calcular estes parâmetros encontram-se em 4.9 e 4.10.

$$d_p^* = d_p \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.9)$$

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.10)$$

Tendo-se calculado um destes parâmetros é possível avaliar o outro quer pelas correlações propostas pelos autores, quer por um método gráfico [32]. As equações propostas por Haiden e Levenspiel encontram-se em 4.11 e 4.12 e o gráfico que relaciona a velocidade terminal adimensional com o diâmetro de partícula adimensional encontra-se na figura 4.9 [32].

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times \Phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \text{ com } 0,5 < \Phi_s < 1 \quad (4.11)$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad \Phi_s = 1 \quad (4.12)$$

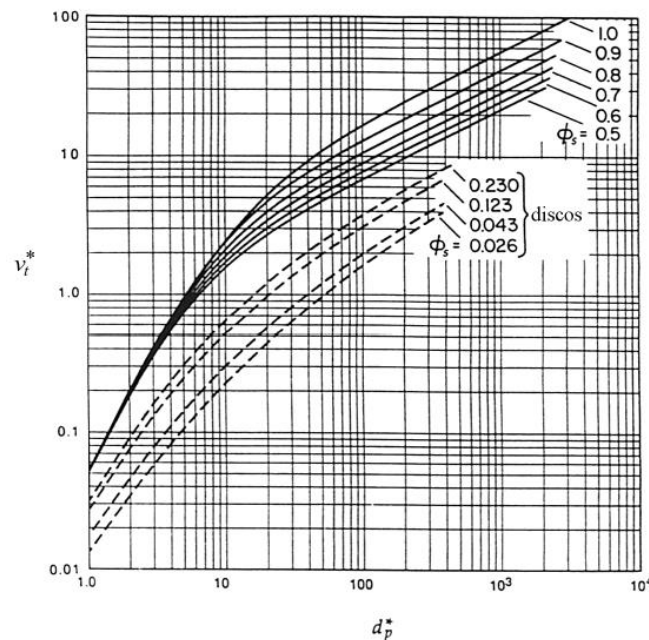


Figura 4.9: Gráfico que relaciona a velocidade terminal adimensional com o diâmetro de partícula adimensional [32].

4.3. Estudos sobre Leito Fluidizado Borbulhante

Neste tipo de reator, o gás inerte, normalmente azoto, é injetado verticalmente através de um leito de material granular constituído normalmente por biomassa misturada com areia para facilitar a uniformidade de temperatura, a velocidade suficiente para provocar a fluidização borbulhante das partículas. Os leitos fluidizados borbulhantes são caracterizados por altas taxas de transferência de calor e massa entre o gás e as partículas do leito devido à elevada turbulência gerada [4]. A alimentação da biomassa é normalmente feita através de um alimentador em forma de parafuso que transporta a biomassa já finamente triturada e seca. Uma representação esquemática deste tipo de reator encontra-se na figura 4.10 [8,10].



Figura 4.10: Reator de leito fluidizado borbulhante. Adaptado de [4].

Estas condições são muito favoráveis para a pirólise rápida, uma vez que a biomassa é rapidamente aquecida e os vapores libertados são rapidamente transportados a partir do reator. O leito fluidizado borbulhante é aquecido devido à combustão do gás produzido no leito ou pela queima do carbonizado produzido. Neste caso, o calor libertado é transferido de forma direta e indireta. A forma direta corresponde à transferência de calor através de sólidos quentes adicionados ao leito fluidizado, sendo normalmente utilizada a sílica. Na forma indireta, o gás quente ou vapor circula através de tubos no interior do leito, num reator contíguo. A transferência de calor da sílica para a biomassa é bastante boa (condutividade térmica da sílica: $500 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$), a transferência de calor dos tubos de aquecimento para o leito fluidizado é menor, devido à resistência térmica dentro dos tubos.

Na tabela 4.3, encontram-se resumidas as características e os tipos de transferência de calor presentes neste tipo de reator.

Tabela 4.3: Quadro resumo sobre o reator de leito fluidizado borbulhante [11, 15].

Tipo de Reator	Transferência de Calor	Especificações
Leito Fluidizado Borbulhante	90% Condução 9% Convecção 1% Radiação	<p>Construção e operação simples</p> <p>Bom controlo de temperatura</p> <p>Transferência de calor muito eficiente para partículas de biomassa devido à alta densidade de sólidos</p> <p><i>Scale up</i> fácil e tecnologia bem compreendida</p> <p>Desempenho bom e consistente com altos rendimentos de bio-óleo: (70-75% em base seca)</p> <p>O tempo de permanência de sólidos e vapores é controlado pelo fluxo de gás de fluidização e é maior para o carbonizado do que para os vapores</p> <p>O carbonizado atua como um catalisador efetivo de <i>cracking</i> do vapor a altas temperaturas, de modo que uma separação rápida e eficaz é importante</p> <p>São necessários pequenos tamanhos de partícula de para atingir altas taxas de aquecimento da biomassa</p>

Heo *et al.* [36] analisaram a pirólise rápida de *Miscanthus* num reator de leito fluidizado para a produção de bio-óleo. Algumas das condições do processo foram variadas tais como a temperatura (350-550°C), o tamanho das partículas (0.3-1.3 mm), o caudal mássico da alimentação e o caudal volumétrico do gás. A temperatura de pirólise foi o parâmetro que mais influencia o rendimento e as propriedades do bio-óleo. O maior rendimento obtido foi de 69,2% a uma temperatura de 450°C que corresponde ao final da decomposição térmica da

hemicelulose e celulose. Na figura 4.11, encontra-se um gráfico que relaciona a temperatura do reator com o rendimento de cada um dos produtos obtidos.

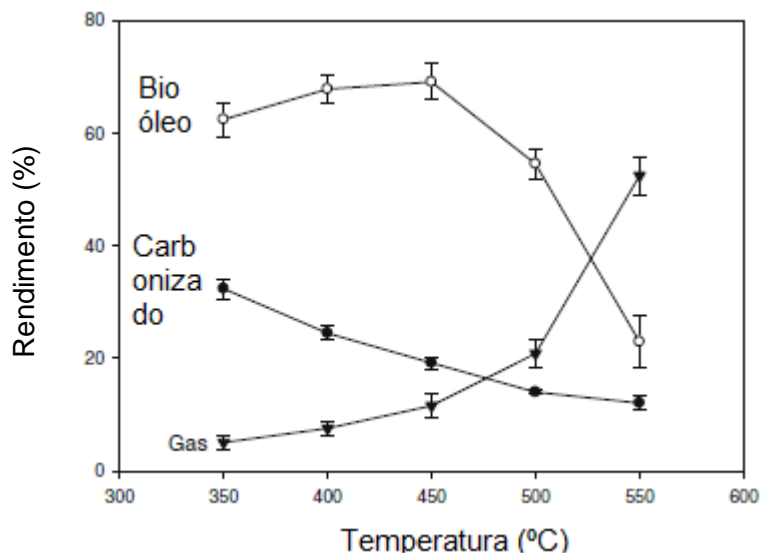


Figura 4.11: Efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos por pirólise. [36]

No bio-óleo, o teor em água atingiu 34,5% e os principais compostos na fase orgânica eram fenólicos e oxigenados. Com o aumento da temperatura, a quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo diminuiu gradualmente, enquanto a água e os aromáticos aumentaram rapidamente [36].

O tamanho das partículas é outro fator que pode influenciar a taxa de aquecimento e os rendimentos dos produtos da pirólise. O rendimento do bio-óleo não foi significativamente afetado pelo tamanho das partículas, como se pode constatar na figura 4.12 [36].

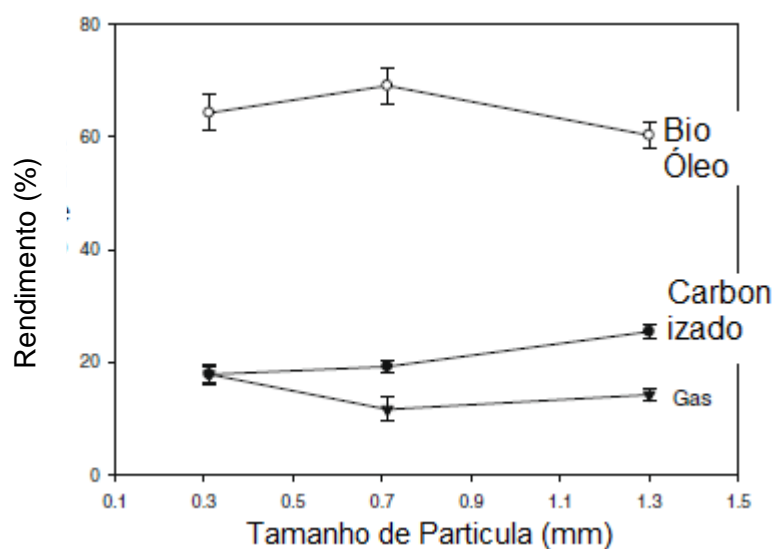


Figura 4.12: Efeito do tamanho das partículas no rendimento de cada uma das fases obtidas.

Como se pode verificar pela figura 4.12, com partículas de *Miscanthus* com diâmetro superior a 0,7 mm, o rendimento de bio-óleo diminuiu 8,8% devido à transferência de calor reduzida, enquanto que o rendimento do carbonizado aumentou 6,2% [36].

A diminuição do caudal volumétrico e do caudal mássico de alimentação leva a que aumente o tempo de residência do vapor. No entanto, a diminuição do rendimento de bio-óleo foi inferior a 4%, uma vez que a temperatura escolhida (450 °C) não era suficientemente alta para as reações secundárias [36].

O gás produzido na pirólise foi reintroduzido no reator substituindo o azoto. A sua composição foi de: CO (47,0%), CO₂ (41,2%) e hidrocarbonetos C-C₄ (11,8%). Isto levou a um aumento do rendimento do bio-óleo para cerca de 77,5% em comparação com 69,2%. Os resultados sugerem que um sistema de pirólise com recirculação do gás produzido pode ser mais efetivo na produção de bio-óleo do que com o gás de fluidização inerte, contudo é necessária mais investigação [36].

Burton e Wu examinaram a influência do tamanho de partícula da biomassa na aglomeração do leito durante a pirólise da biomassa em leito fluidizado [37]. Durante a pirólise rápida de biomassa, a decomposição térmica da biomassa pode produzir matéria orgânica pegajosa que atua como "cola" para a aglomeração entre as partículas de biomassa e as partículas de areia. Essa matéria orgânica pegajosa é referida como "agente pegajoso", que é um termo genérico por consistir em vários sistemas de anéis aromáticos. A análise do chamado "bio asfalteno", que é definido como a fração de um bio-óleo de pirólise rápida insolúvel em n-heptano mas solúvel em tolueno, confirma a presença de vários destes compostos no produto da pirólise rápida de biomassa [37].

Também é demonstrado que a aglomeração do leito durante a pirólise rápida de biomassa não é algo aleatório, mas depende de condições da pirólise e das propriedades da biomassa. Todas essas experiências foram realizadas utilizando pós de biomassa (355-500 µm) em condições em que a transferência de calor dentro da partícula é insignificante (isto é, número de Biot < 0,1). Tipicamente os reatores de leito fluidizado usam partículas grandes (de tamanho dos milímetros), mas o efeito do tamanho das partículas de biomassa na aglomeração do leito é amplamente desconhecido. Consequentemente, o trabalho realizado por Burton e Wu [37] investiga ainda mais a interação entre as partículas de biomassa de pirólise e as partículas de areia em leito fluidizado responsável pela aglomeração do leito durante a pirólise a 500 °C, considerando uma ampla gama de tamanhos de partículas de biomassa [37].

A interação entre partículas de biomassa de pirólise e as partículas de areia pode ser quantificada experimentalmente através de um novo parâmetro de diagnóstico a denominada, carga de areia, S_L [37].

A carga de areia aumenta com o aumento do tamanho das partículas de biomassa, atinge um máximo para o tamanho de partículas de biomassa de cerca de 430 μm e diminui com o posterior aumento do tamanho de partícula da biomassa. Deve-se notar que a S_L quantifica os produtos produzidos a partir de pirólise de biomassa para formar os "agentes pegajosos" que são responsáveis pela formação de aglomerados de leito. Os valores reais de S_L dependem das condições de pirólise (rápida ou lenta) e da biomassa utilizada. Este resultado também é verificado pela pesquisa anterior relatada nas diferenças no comportamento de aglomeração dos diferentes componentes da biomassa [37].

Também há um tamanho de partícula de transição (cerca de 430 μm), que sugere que há uma mudança no mecanismo responsável pela transferência de "agente pegajoso" da superfície da partícula de biomassa para interagir com as partículas de areia. Com base em dados experimentais sobre o coeficiente de transferência de calor e a condutividade térmica da biomassa o tamanho de partícula crítico é estimado em cerca de 500 μm num número crítico de Biot de 0,1 para as partículas de biomassa. Tal diâmetro de transição durante a pirólise rápida de biomassa reflete uma mudança de um regime sem limitações onde os efeitos térmicos e de transferência de massa podem ser ignorados para um regime com limitações onde estes efeitos não podem ser ignorados [37].

Li *et al.* analisaram a pirólise de lenhina num reator de leito fluidizado borbulhante equipado com um equipamento de condensação fracionada, utilizando azoto como gás de fluidização. O efeito de diferentes materiais de leito (areia de sílica, carvão de lenhina, carvão de lenhina ativado, carvão de casca de bétula e contas de vidro) no rendimento e na qualidade do bio-óleo foi investigada para uma temperatura de pirólise de 550 $^{\circ}\text{C}$ [38].

O leito de carvão de lenhina proporcionou o mesmo rendimento de bio-óleo que o leito de areia, isto é, 37,3% em base de biomassa húmida. Um leito de cascas de bétula ou contas de vidro teve um rendimento menor do que um leito de areia, enquanto o carvão de lenhina ativada proporcionou um rendimento total de bio-óleo de 43%, ou seja, 15% de aumento relativo em comparação com a pirólise padrão com leito de areia. O rendimento de produtos químicos orgânicos foi obtido a partir do rendimento medido e do teor de água de cada fração coletada.

Os resultados mostraram que um leito de carvão de lenhina ativada é preferível à areia de sílica normalmente usada: a pirólise da lenhina Kraft num leito de carvão de lenhina ativada não só fornece um produto sólido mais puro, mas também um rendimento de bio-óleo em

base seca mais alto (com um aumento de 43%), menor produção de água pirolítica e melhor qualidade do bio-óleo. O bio-óleo obtido da pirólise de lenhina Kraft com um leito de carvão de lenhina ativada tem um peso molecular médio mais baixo, menos alcatrões, mais compostos fenólicos e menos acidez do que quando a areia é usada como material do leito [38].

Berruti *et al.* investigaram a pirólise de carne e farinha de ossos num leito fluidizado borbulhante. A farinha de carne e osso é um subproduto gerado em grande quantidade a indústria de processamento de carne e possui um grande potencial como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. A farinha de carne e de osso, no entanto, é um material altamente coeso e sensível à temperatura e, tradicionalmente, verificou-se que é muito difícil, se não impossível, alimentar esta biomassa adequadamente aos reatores de pirólise. Este estudo mostra uma aplicação da tecnologia proposta pelo ICFAR (*Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources*) de alimentação de pastilhas sólidas intermitentes para alimentar com sucesso a farinha de carne e osso regularmente com uma taxa de alimentação média de 0,34 g/s no reator [39].

Uma instalação piloto de pirólise rápida altamente automatizada e instrumentada foi utilizada para processar resíduos de farinha de carne e osso e para operar numa ampla gama de temperaturas (450-600 °C). Este é o primeiro estudo sobre a pirólise de farinha de carne e osso puro em várias condições operacionais de um reator de leito fluidizado em escala piloto. Todos os produtos líquidos e sólidos foram analisados (rendimentos, PCS, GC-MS, análise elementar e análise de cinzas). O bio-óleo produzido é um combustível com um alto valor de poder calorífico superior de 31,5 MJ/kg e um rendimento médio de 43% a 550 °C. O maior PCS em base seca (36,7 MJ/kg) foi conseguido a 500 °C, com um rendimento de 35%. A temperatura de pirólise otimizada, na qual o calor de combustão do gás produzido pode fornecer o calor necessário para o processamento da matéria prima, ao mesmo tempo em que maximiza o rendimento de bio-óleo e o rendimento de energia do processo é de 550 °C. Nestas condições, o rendimento de energia do processo de pirólise é de 91% [39].

Por sua vez, Kim *et al.* examinaram a possibilidade de prever a distribuição de produtos na pirólise de biomassa fina em leitos fluidizados com base na análise próxima. Para tal, um modelo foi desenvolvido de forma satisfatória para descrever as tendências gerais da distribuição de produtos em leitos fluidizados de pirólise de biomassa lenhocelulósica. O modelo foi feito a partir do balanço de massa com base na análise próxima e usando uma relação empírica com parâmetros operacionais, que incluem entre outras, a hidrodinâmica de fluidização [40].

As relações encontradas entre os rendimentos do produto e as condições de fluidização em reatores de leito fluidizado foram derivadas dos dados deste estudo e de alguma literatura. Os rendimentos do gás e de carbonizado mostraram forte dependência da temperatura e do tempo de residência do vapor no reator de pirólise. Os rendimentos mostraram uma boa correlação com as variáveis relativas à hidrodinâmica de fluidização. As equações (4.13) à (4.16), mostram os balanços de massa utilizados neste modelo [40].

$$m_{\text{bio}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{tar}} + m_{\text{ash}} \quad (4.13)$$

$$m_{\text{tar}} = m_{\text{V}} + m_{\text{FC}} \quad (4.14)$$

$$m_{\text{prod}} = m_{\text{bio-óleo}} + m_{\text{char}} + m_{\text{gás}} \quad (4.15)$$

Igualando (4.13) a (4.15), obtém-se a equação (4.16):

$$m_{\text{bio-óleo}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{tar}} \times (1 - \eta_{\text{RC}} - \eta_{\text{RG}}) \quad (4.16)$$

A fração η_{RC} corresponde à fração de carbonizado relativamente à fase orgânica e η_{RG} corresponde ao rendimento relativo de gás, que é o rendimento de gás relativamente à fase orgânica.

$$\eta_{\text{RC}} = \frac{m_{\text{char}} - m_{\text{ash}}}{m_{\text{tar}}} \quad (4.17)$$

$$\eta_{\text{RG}} = \frac{m_{\text{gás}}}{m_{\text{tar}}} \quad (4.18)$$

Para que o modelo fique bem ajustado aos dados experimentais e à literatura encontrada pelo autor foi necessário adimensionalizar alguns dos parâmetros, nomeadamente a temperatura e o tempo de residência. A temperatura adimensional é designada por temperatura relativa T_r e tem como base o facto de a fase orgânica ser desvolatilizada acima de 100°C (373,15K). O tempo de residência é dividido por 2s, visto que acima desse tempo, ocorrem reações secundárias pouco benéficas para o processo. Nas equações (4.19) e (4.20), representam-se os dois parâmetros adimensionais T_R e t_{rv} .

$$T_R = \frac{T - 373,15}{373,15} \quad T[\text{K}] \quad (4.19)$$

$$t_{rv} = \frac{\tau}{2} \quad t[\text{s}] \quad (4.20)$$

Após a interpretação de todos os dados experimentais foi então possível determinar as correlações que permitem calcular η_{RG} e η_{RC} . As equações (4.21) e (4.22) mostram essas relações [40].

$$\eta_{RG} = 0,00029 \times T_R^{0,99} \times t_{iv}^{0,05} \times \left(\frac{d_{bio}}{d_p} \right)^{0,11} \times \left(\frac{E_b}{E_g} \right)^{1,14} \times \left(\frac{u}{u_{mf}} \right)^{0,09} \quad (4.21)$$

$$\eta_{RC} = 0,23 \times T_R^{-1,14} \times t_{iv}^{0,07} \times \delta_{BV}^{-0,05} \times A_r^{0,05} \quad (4.22)$$

Nas quais E_b corresponde ao fluxo de partículas arrastadas, E_g corresponde ao fluxo do gás, δ_{BV} , corresponde à fração de bolhas presente no leito e A_r a área da base do reator.

Mas não só Kim *et al.* tentaram correlacionar diferentes condições operatórias com composições da alimentação de biomassa de leitos fluidizados borbulhantes. Neves *et al.* estudaram e compilaram dados da literatura sobre as características de pirólise da biomassa sob atmosfera inerte, constituindo um guia para o comportamento de conversão de uma partícula de combustível na faixa de temperatura de 200-1000°C. Os dados são apresentados tanto para a distribuição de produtos pirolíticos (rendimentos de carbonizado, líquidos totais, água, gás total e espécies de gás individuais) como para as suas propriedades (composição elementar e poder calorífico) mostrando dependências claras com a temperatura. As relações encontradas são derivadas dos dados recolhidos, numa ampla gama de condições de pirólise e considerando uma variedade de combustíveis.

Um modelo para a estequiometria da pirólise de biomassa é apresentado, onde os parâmetros empíricos são introduzidos para escrever os balanços de massa que descrevem o processo. A composição dos voláteis pirolíticos é descrita por meio de um número relevante de espécies: H_2O , fase orgânica, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos mais pesados (modelados como etileno). O modelo é aqui usado principalmente como ferramenta na análise das tendências gerais da pirólise de biomassa, permitindo também verificar a consistência dos dados recolhidos pelo autor. A comparação dos resultados do modelo com os dados da literatura mostra que a informação sobre as propriedades do produto está bem correlacionada com a da distribuição do produto. A capacidade de previsão do modelo é brevemente abordada, mostrando que os resultados dos rendimentos de voláteis libertados de uma biomassa específica são previstos com uma precisão razoável [41].

Para a utilização deste modelo é necessário conhecer a composição em termos de carbono, hidrogénio e oxigénio do combustível em base seca e sem cinzas ($y_{i,F}$), o rendimento de carbonizado em base seca isenta de cinzas ($y_{char,F}$) e a temperatura de operação.

As equações (4.23) a (4.36) descrevem as equações de balanço de massa, a determinação do poder calorífico inferior dos voláteis considerando a contribuição de cada um dos seus componentes e relações empíricas encontradas neste estudo para os voláteis produzidos durante o processo de pirólise.

A nomenclatura a utilizar nestas equações é a seguinte: $y_{i,F}$ fração do produto i em base seca e sem cinzas (kg i / kg de combustível em base seca e sem cinzas); $y_{j,i}$ é a fração em massa do elemento j no produto i (kg j / kg i); $y_{char,F}$ teor de cinzas do carbonizado em base seca e sem cinzas (kg de cinza / kg combustível seco sem cinzas).

Um esquema do reator para melhor entendimento dos balanços de massa encontra-se na figura 4.13.

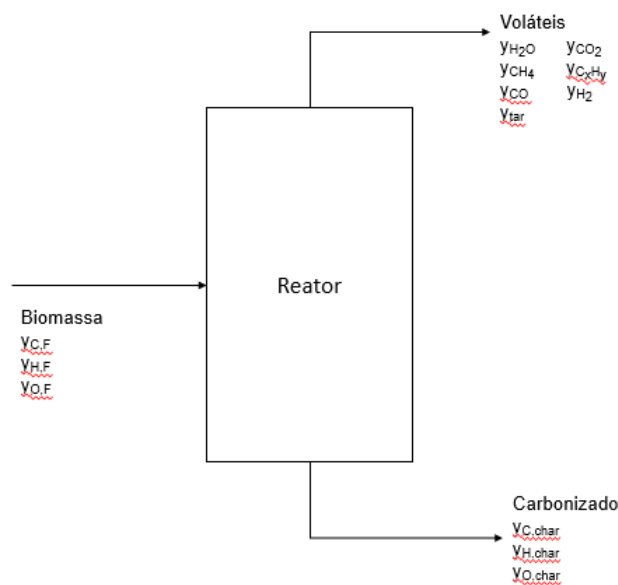


Figura 4.13: Esquema de correntes do reator

Relações empíricas encontradas com base em trabalho experimental, em que T (°C) e PCI (MJ/kg):

Estas relações foram encontradas segundo a recolha de dados experimentais de diferentes tipos de biomassa, reatores, tipos de pirólise e gamas de temperatura. À posteriori, foram ajustadas equações que satisfaziam os dados recolhidos com coeficientes de correlação elevados.

Análise da corrente dos voláteis (identificados na figura 4.13)

$$\frac{y_{H_{2F}}}{y_{COF}} = 3 \times 10^{-4} + \frac{0,0429}{1 + \left(\frac{T}{632}\right)^{-7,23}} \quad (4.23)$$

$$y_{CH_{4F}} = -2,18 \times 10^{-4} + 0,146 \times y_{COF} \quad (4.24)$$

$$y_{H_{2F}} = 1,145 \times (1 - e^{-0,11 \times 10^{-2} \times T})^{9,384} \quad (4.25)$$

$$PCI_G = -6,23 + 2,47 \times 10^{-2} \times T \quad (4.26)$$

Análise de C,H,O na fase orgânica relativamente a biomassa

$$\frac{y_{C_{tar}}}{y_{CF}} = 1,14 \quad (4.27)$$

$$\frac{y_{O_{tar}}}{y_{OF}} = 0,80 \quad (4.28)$$

$$\frac{y_{H_{tar}}}{y_{HF}} = 1,13 \quad (4.29)$$

Análise de C, H, O no carbonizado

$$y_{C_{char}} = 0,93 - 0,92 \times e^{-0,42 \times 10^{-2} \times T} \quad (4.30)$$

$$y_{O_{char}} = 0,07 + 0,85 \times e^{-0,48 \times 10^{-2} \times T} \quad (4.31)$$

$$y_{H_{char}} = -0,41 \times 10^{-2} + 0,10 \times e^{-0,24 \times 10^{-2} \times T} \quad (4.32)$$

Balances de Massa aos Voláteis:

Para os balanços de massa ao reator, considerou-se que toda a massa de carbono, hidrogénio e oxigénio apenas é expulsa do reator sob duas formas: carbonizado e voláteis. Sabendo o rendimento de formação de carbonizado e utilizando as relações (4.30) a (4.32), que determinam a fração de cada componente no carbonizado é possível determinar qual a fração dos referidos elementos que é volatilizada. Utilizando as equações (4.27) a (4.29) é possível saber a composição da fase orgânica nos três elementos considerados e visto que as frações de cada elemento nos restantes elementos dos voláteis (água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrogénio e etileno [utilizado para modelar as frações mais

pesadas]) é constante e advém da sua estrutura molecular é possível escrever as equações (4.33) a (4.35).

$$y_{C_F} - (y_{C_{char}} \times y_{char_F}) = y_{C_{tar}} \times y_{tar_F} + y_{C_{C_xH_y}} \times y_{C_xH_y_F} + y_{C_{CH_4}} \times y_{CH_4_F} + y_{C_{CO}} \times y_{CO_F} + y_{C_{CO_2}} \times y_{CO_2_F} \quad (4.33)$$

$$y_{O_F} - (y_{O_{char}} \times y_{char_F}) = y_{O_{tar}} \times y_{tar_F} + y_{O_{CO}} \times y_{CO_F} + y_{O_{CO_2}} \times y_{CO_2_F} + y_{O_{H_2O}} \times y_{H_2O_F} \quad (4.34)$$

$$y_{H_F} - (y_{H_{char}} \times y_{char_F}) = y_{H_{tar}} \times y_{tar_F} + y_{H_{C_xH_y}} \times y_{C_xH_y_F} + y_{H_{CH_4}} \times y_{CH_4_F} + y_{H_{H_2O}} \times y_{H_2O_F} + y_{H_{H_2}} \times y_{H_2_F} \quad (4.35)$$

Os autores deste modelo necessitaram de estabelecer mais uma equação porque se utilizassem apenas os balanços de massa escritos anteriormente, o número de incógnitas era superior ao número de equações, existindo assim um grau de liberdade o que não permite encontrar uma única solução para o sistema e equações. A equação que é então acrescentada corresponde à determinação do poder calorífico inferior dos voláteis considerando a contribuição de cada um dos seus componentes. Essa determinação encontra-se na equação (4.36).

$$\left(\sum_j y_{j_F} - y_{char_F} \times \sum_j y_{j_{char}} \right) \times PCI_G = (y_{tar_F} + y_{H_2O_F}) \times PCI_G + y_{C_xH_y_F} \times PCI_{C_xH_y} + y_{CH_4_F} \times PCI_{CH_4} + y_{CO_F} \times PCI_{CO} + y_{H_2_F} \times PCI_{H_2} \quad \text{com } j = C, H, O \quad (4.36)$$

Balanço de Energia

Para se determinar o fluxo de calor a fornecer à unidade de pirólise é preciso calcular o calor necessário para que o processo ocorra e para aquecer o gás de fluidização, neste caso o azoto. Para calcular a energia necessária apenas à pirólise, usou-se a informação estudada por Atsonios *et al.* [42]. Estes investigadores propuseram três hipóteses para calcular a energia necessária ao processo. Duas delas correspondem ao uso de correlações empíricas baseadas em diferentes parâmetros e a terceira é obtida pelo balanço de energia a um processo químico. Após a realização dos cálculos, foram analisados os ensaios experimentais por Atsonios *et al.* [42] para se determinar qual dos métodos é o mais preciso (menor erro relativo percentual) [42].

O método mais preciso pressupõe que a potência térmica necessária é a soma do calor sensível para o aumento de temperatura da biomassa até à temperatura de reação (q_s) e do calor de reação (q_r). O calor da reação é estimado com base na equação empírica de Antal [44, 45]. Esta relação foi proposta tendo em conta que o componente principal da maior parte da biomassa é a celulose. A relação encontrada demonstra que a temperatura de pirólise

tem uma forte correlação com o rendimento de carbonizado. Esta equação é válida para temperaturas de pirólise entre 275-510 °C e para uma ampla gama de rampas de aquecimento (10^2 - 10^5 °C/min).

As equações (4.37) a (4.39) descrevem as relações necessárias.

$$Q_{\text{pirólise}} = q_s + q_r \quad (4.37)$$

$$q_s = \dot{m}_{\text{bio}} \times \Delta h_{\text{bio}} \quad [\text{kW}] \quad (4.38)$$

$$q_r = \dot{m}_{\text{bio}} \times (553 - 3142 \times \eta_{\text{char}}) \quad [\text{kW}] \quad (4.39)$$

Sendo o parâmetro η_{char} é a fração em peso de carbonizado produzido e \dot{m}_{bio} é o caudal de biomassa alimentada em kg/s.

A energia necessária ao processo é então determinada a partir do método de Kirov. O calor específico da biomassa depende da temperatura do processo e varia para diferentes tipos de biomassa. A correlação de Kirov considerou a biomassa como uma mistura de humidade, cinza, carbono fixo e matéria volátil primária e secundária. A matéria volátil primária é qualquer matéria volátil igual ao conteúdo total de matéria volátil, até 10%, ou seja, caso a biomassa contenha menos de 10% de matéria volátil, considera-se que não contém matéria volátil secundária [46, 47].

Utilizando as percentagens mássicas dos diferentes componentes e as constantes encontradas para cada componente é possível calcular a entalpia específica, segundo as equações (4.40) e (4.41).

$$\Delta h_{\text{bio}} = \sum \int_{T_{\text{ref}}}^{T_r} y_i \times c_{p_i} dT \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (4.40)$$

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}} \right] \quad (4.41)$$

Em que y é a fração mássica de cada um dos compostos e a , b , c e d as constantes para cada componente e i o índice de cada um dos componentes (1 para humidade, 2 para carbono fixo, 3 para a matéria volátil primária, 4 para a matéria volátil secundária e 5 para as cinzas) que se encontram no anexo B.2.

Com todas as relações presentes nas equações já descritas é possível modelizar o reator em termos de massa e de hidrodinâmica.

5. Dimensionamento do Reator

Após todo o estudo realizado para a pirólise é então possível realizar o dimensionamento do reator pretendido. Para tal vão ser utilizadas as relações empíricas encontradas segundo o modelo proposto por Neves *et al.* [41] para a previsão de componentes formados. Para calcular a energia necessária ao processo usam-se as equações propostas por Atsonios *et al.* [42]. É necessário também estudar a hidrodinâmica do reator e dimensionar outros equipamentos importantes para a instalação. Tendo sido escolhido um tipo de biomassa, escolheram-se as condições operatórias que maximizam a produção de bio-óleo.

5.1. Condições Operatórias

A escolha das condições operatórias associadas ao tipo de processo e biomassa escolhida é um ponto fulcral quer para o bom funcionamento do reator, quer para maximizar o rendimento relativo ao produto desejado.

Neste caso a biomassa escolhida tem como nome científico *Miscanthus sinensis*. Esta biomassa é nativa do nordeste da Ásia e pode ser cultivada facilmente em toda a Coreia do Sul, inclusive nas montanhas e na água. Foi também usada como uma cultura energética na Europa desde sua importação pelo Japão na década de 1930. O *Miscanthus* cresce bem numa ampla gama de climas e o seu rendimento anual é tipicamente de 10-30 toneladas/hectare em base seca. Como resultado dessas vantagens, vários estudos foram realizados explorando a conversão de *Miscanthus* em produtos passíveis de serem utilizados como energias renováveis. O *Miscanthus* foi inicialmente usado em combustão direta para gerar calor e energia. No entanto, várias outras técnicas foram desenvolvidas para converter *Miscanthus* em produtos para a criação de energia, incluindo:

- pirólise rápida (bio-óleo como produto alvo)
- pirólise lenta (carbonizado como produto alvo)
- gasificação (gás de síntese como produto alvo)
- fermentação (bioetanol como produto alvo) [48].

Na tabela 5.1, pode encontrar-se a composição realizada por análise última e análise próxima deste tipo de biomassa [48].

Tabela 5.1: Propriedades da biomassa escolhida [48].

<i>M. sinensis</i>			
Análise Próxima (%m/m)		Análise Última (% m/m daf)	
Humidade	10,24	C	42,65
Voláteis	71,20	H	5,46
Carbono Fixo	15,19	O	51,89
Cinzas	3,37	N	0,00
PCS (MJ/kg) (db)	16,77	S	0,00

Outras condições operatórias escolhidas tiveram em consideração o trabalho experimental já efetuado por Bok *et al.* [48] e Heo *et al.* [36] e com todo o estudo prévio acerca da temática da pirólise. Os pressupostos assumidos são então os seguintes:

- Alimentação 100 g/min de biomassa em base seca e sem cinzas = 6 kg/h
- Temperatura de operação: 500°C
- Tempo de residência ajustado para que não ultrapasse os 2s.
- Rendimento de carbonizado obtido: 0,1944 [48]
- Tamanho de partícula para a biomassa: 1 mm
- Esfericidade da biomassa: 0,5
- Gás inerte: azoto
- Inerte para a transferência de calor e fluidização do leito: areia
- Tamanho de partícula para o inerte: 500 μm
- Esfericidade da areia: 1
- Porosidade mínima de fluidização de 0,42
- Reator cilíndrico com $D_r = 0,25$ m
- Biomassa alimentada ao reator por um parafuso infinito pouco acima do leito de areia
- Tempo de ensaio: 1h

Um dos fatores que mais pode variar neste tipo de reatores é a quantidade de inerte que é introduzida em relação à quantidade de biomassa processada. Na tabela 5.2, encontram-se expressas diferentes relações mássicas entre biomassa e inerte encontradas na bibliografia existente, tendo como base temporal uma hora de duração dos ensaios.

Tabela 5.2: Relações biomassa/inerte usadas em diferentes experimentos.

Referência	m_{bio} (kg/h)	m_p (kg)	Razão m_{bio}/m_p (h^{-1})
Bok <i>et al.</i> [48]	0,2	1,5	0,13
Kwang <i>et al.</i> [49]	1	5,4	0,18
Mos <i>et al.</i> [50]	1	1	1,0
Heo <i>et al.</i> [36]	0,2	1	0,20
Matta <i>et al.</i> [51]	7,5	3,75	2,0
Choi <i>et al.</i> [52] (valor médio dos ensaios efetuados)	0,55	0,1	5,5
Heidari <i>et al.</i> [53] (valor médio dos ensaios efetuados)	0,09	0,09	1,0
Montoya <i>et al.</i> [54] (valor médio dos ensaios efetuados)	3,65	2	1,8
Luo <i>et al.</i> [26]	0,6	0,5	1,2
Carvalho <i>et al.</i> [55]	1	1,5	0,67

Como se pode observar pela tabela 5.2 e segundo Bok *et al.* [48], Kwang *et al.* [49], Mos *et al.* [50] e Heo *et al.* [36] para biomassas semelhantes à utilizada, a razão biomassa/inerte é inferior ou igual a 1.

Para outras biomassas e segundo, Matta *et al.* [51], Choi *et al.* [52] (valor médio dos ensaios efetuados), Heidari *et al.* [53] (valor médio dos ensaios efetuados), Montoya *et al.* [54] (valor médio dos ensaios efetuados), Luo *et al.* [26] e Carvalho *et al.* [55], este valor pode ser superior a 1. Logo, este fator tem de ter em consideração o tipo de biomassa que será utilizada.

Assim, a relação biomassa/inerte a utilizar resultou de uma média dos valores encontrados na literatura retirando o valor mais elevado, (5,5). O resultado obtido para a razão biomassa/inerte é de 0,907.

5.2. Balanços de Massa

Nesta etapa do processo de dimensionamento do reator, vai ser utilizado o método proposto por Neves *et al.* Para o uso deste método são apenas necessários três parâmetros: temperatura de operação, rendimento em base seca e sem cinzas (daf) do carbonizado e a

composição elementar da biomassa (carbono, hidrogénio e oxigénio) expressa em base seca e sem cinzas [41].

As equações e relações descritas entre 4.23 a 4.36, permitem determinar o rendimento do bio-óleo (fase orgânica e água) e da fase gasosa formada por: metano, monóxido e dióxido de carbono, hidrogénio e outros hidrocarbonetos mais pesados (modelados como etileno). O rendimento de carbonizado escolhido foi o obtido nos estudos efetuados por Bok *et al.* a 500°C para a biomassa escolhida (0,1944).

No anexo A.1, apresentam-se as equações utilizadas com as informações conhecidas, tais como as percentagens de cada componente (carbono, hidrogénio e oxigénio) e as frações mássicas de cada componente em cada corrente (que não variam de acordo com a sua estrutura molecular). Os valores de PCI's requeridos encontram-se no anexo B.1 [56, 57].

Resolvendo o sistema de equações presente no anexo A.1, pelo método da matriz inversa, obtêm-se os resultados expressos na tabela 5.3:

Tabela 5.3: Resultados obtidos através do método proposto por Neves *et al.* [41]

Composto	Rendimento	Massa (kg/h)
Carbonizado	0,1944	1,1
Fase Orgânica	0,3835	2,3
Água	0,2001	1,2
Dióxido de carbono	0,1682	1,0
Monóxido de Carbono	0,0513	0,31
Hidrogénio	0,0004	$2,1 \times 10^{-2}$
Etileno	0,0091	$5,5 \times 10^{-2}$
Metano	0,0073	$4,4 \times 10^{-2}$

Assim é possível determinar a massa de bio-óleo (constituída pela fase orgânica e água) produzida a cada hora de operação, sendo este valor de 3,5 kg, com um rendimento de 58,4%. Os gases não condensáveis têm um caudal mássico de 1,4 kg/h com um rendimento de 23,6% e o carbonizado tem um caudal mássico de 1,1 kg/h com um rendimento de 19,4%.

5.3. Hidrodinâmica

Como já foi referido nos capítulos anteriores, um dos parâmetros mais importantes neste processo é a hidrodinâmica do reator de pirólise. Para tal foi necessário calcular as velocidades necessárias para garantir regime de fluidização borbulhante.

Para isso procedeu-se ao cálculo da:

- Velocidade mínima de fluidização (u_{mf})
- Velocidade mínima de *slugging* (u_{ms})

Por fim, também foi necessário dimensionar o distribuidor calculando o número de orifícios e a altura mínima do reator para garantir que as partículas se mantenham no leito.

Visto que o reator que se pretendeu dimensionar é de leito fluidizado borbulhante, é necessário que o fenómeno de borbulhamento aconteça. Para tal dever-se-ia calcular a velocidade mínima de borbulhamento, mas como a areia pertence ao grupo de partículas Geldart B, a velocidade mínima de borbulhamento é aproximadamente igual à velocidade mínima de fluidização [64].

Segundo Brems *et al.* [58], dependendo da velocidade terminal e da velocidade do gás, as partículas são impulsionadas a várias alturas. As partículas com velocidade terminal inferior à velocidade do fluido são arrastadas pelas bolhas e quando estas rebentam as partículas regressam ao leito. As partículas com velocidade terminal superior à do fluido são arrastadas.

A concentração de partículas diminui com a altura e, eventualmente, atinge um valor constante. A altura de projeção das partículas devido à rutura das bolhas é chamada de *splash zone* ou TDH (C). A altura acima da qual a concentração das partículas permanece quase constante é chamada de *transport disengagement height* - TDH (F) [58].

É necessário então que a saída do gás do reator seja acima do valor obtido para TDH (C) e para efeitos de referência (caso se queira manter constante a saída do carbonizado) calcular também o valor de TDH (F).

Para calcular a velocidade mínima de fluidização usaram-se as equações 4.4 e 4.5, quer para a areia, quer para a biomassa. Mas, à priori, é necessário determinar as propriedades do gás de arrasto, o azoto. Para tal foi necessário utilizar a informação que consta das tabelas do anexo B.2 [59], que se referem às propriedades físicas do gás de arrasto, o azoto. Na tabela 5.4. encontram-se as propriedades físicas do azoto, do inerte e da biomassa à temperatura de 500°C, que corresponde à temperatura de operação do reator e à pressão de 1 atmosfera.

Tabela 5.4: Propriedades físicas dos componentes a usar a 500°C [59] [60]

Propriedade	N ₂	Biomassa	Areia
Massa volúmica (ρ) [kg/m ³]	0,4372	262,5	2600
Viscosidade dinâmica (μ) [Pa.s]	$3,42 \times 10^{-5}$	-	-

Os cálculos efetuados para ambos os tipos de partículas, encontram-se no anexo A.3.

Como se pode constatar pelos cálculos efetuados, a velocidade necessária para fluidizar a biomassa é bastante inferior à necessária para fluidizar o inerte. Logo a velocidade a utilizar terá de ser, no mínimo, a velocidade mínima de fluidização do inerte. Mas como já foi referido anteriormente, as partículas Geldart B apresentam uma velocidade mínima de borbulhamento que é semelhante à velocidade mínima de fluidização [61].

Então e até ao momento a velocidade do meio fluidizante a utilizar terá de ser superior a 0,16 m/s.

Como se tem vindo a observar, a areia tem um papel importante na hidrodinâmica do processo, então e daqui em diante, as velocidades a calcular serão apenas para a areia, com exceção da velocidade terminal. Esta é importante ser calculada quer para a biomassa, quer para o inerte visto que não se pretende que nenhum destes dois componentes saia do reator antes de ocorrer o processo de pirólise.

Agora é necessário calcular a velocidade mínima de *slugging* para o inerte (que é o tipo de partícula que contribui mais significativamente para o leito), sendo um dos componentes que a constituem a altura mínima de fluidização. Para calcular a altura mínima de fluidização necessária para calcular a velocidade mínima de *slugging* usa-se a equação (5.1) e para calcular a velocidade mínima de *slugging* utiliza-se a equação (4.8).

$$H_{mf} = \frac{m_{areia}}{A_r \times (1 - \epsilon_{mf}) \times \rho_p} \quad (5.1)$$

Após este passo, já é possível delimitar a velocidade a utilizar e o valor situa-se entre 0,16 e 0,42 m/s.

Para confirmar que o valor da velocidade fará com que as partículas não sejam imediatamente expulsas do reator é importante calcular a velocidade terminal para ambas as partículas. O cálculo dessa velocidade baseia-se nas equações (4.9) a (4.12) e encontra-se no anexo A.2.

Como as velocidades terminais de ambas as partículas são bastante maiores do que a velocidade mínima de *slugging*, esta será a velocidade máxima que o azoto poderá ter para que o reator funcione corretamente, ou seja, a velocidade a utilizar estará compreendida entre 0,16 e 0,42 m/s. Foi então escolhida a velocidade de 0,3 m/s.

Tendo agora toda a informação necessária para o reator é possível determinar a configuração do distribuidor, o TDH (C) e TDH (F).

Para determinar a configuração (número de orifícios) do distribuidor de prato perfurado optou-se por usar o método proposto por Kunii e Levenspiel [32]. Em primeiro lugar, determina-se a perda de carga do distribuidor usando em conjunto as equações (5.2) e (4.3).

$$\Delta p_{\text{dist.}} = (0,2 \text{ a } 0,4) \times \Delta p_b \text{ [Pa]} \quad (5.2)$$

Em seguida, calcula-se o número de Reynolds para o gás a montante do distribuidor, usando a equação (4.4). Depois determinou-se, a velocidade do gás através dos orifícios de acordo com as características do fluido, segundo a equação (5.3):

$$u_{\text{or}} = C_{\text{d,or}} \times \left(\frac{2 \times \Delta p_{\text{dist.}}}{\rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (5.3)$$

Por fim determinou-se o número de orifícios do distribuidor através da equação (5.4), assumindo que o diâmetro do orifício, d_{or} , é de 2 mm.

$$u \times A_r = \frac{\pi}{4} \times d_{\text{or.}}^2 \times u_{\text{or.}} \times n_{\text{or.}} \quad (5.4)$$

Por fim, calculou-se o TDH (C), segundo a equação proposta por Soroko *et al.* e apresentadas por Brems *et al.* [58]. Para tal utilizou-se a equação (5.5) [58], na qual H_{fixo} (que é aproximadamente igual à altura mínima de fluidização) representa a altura do leito quando se encontra fixo e Ar representa o número de Arquimedes, que se encontra na equação (5.6). O cálculo de TDH (F) encontra-se na equação (5.7).

$$\text{TDH (C)} = 1200 \times H_{\text{fixo}} \times \text{Re}_p^{1,55} \times Ar^{-1,1} \text{ [m]} \quad (5.5)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \times \rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \quad (5.6)$$

$$\text{TDH (F)} = 4,47 \times d_{\text{Bv}}^{0,5} \text{ [m]} \quad (5.7)$$

Para calcular o diâmetro das bolhas, d_{Bv} , usou-se a correlação empírica proposta por Darton *et al.* [34] apresentada na equação (5.8), onde N corresponde ao número de orifícios por unidade de área do distribuidor

$$d_{Bv} = \frac{0,54}{g^{0,2}} \times (u - u_{mf})^{0,4} \times (H_{mf} + 4 \times N^{-0,5})^{0,8} \text{ [m]} \quad (5.8)$$

Como se pode observar pelos cálculos apresentados no anexo A.3, a altura mínima que o reator terá de ter corresponde à altura a que as partículas podem chegar após o rebentamento das bolhas do leito borbulhante sendo este a soma da altura do leito e de TDH (C), ou seja H_{bolha} . Esse valor corresponde então a 0,211 m. Caso se queira que o caudal de carbonizado seja constante ao longo do tempo, porque à altura de TDH (F) apenas atingem partículas com velocidade terminal inferior à do fluido, logo apenas poderá atingir o carbonizado após a reação ou a areia após a sua erosão dentro do reator, pode-se optar por uma altura de reator que corresponde a H_{dilute} , que se pode calcular somando a altura do leito com TDH (C) e TDH (F). O valor encontrado é de 1,02 m. Assim decidiu-se optar por uma altura entre estes dois valores, visto que o importante neste processo é evitar a saída imediata das partículas, mas que esta saída ocorra após o processo de pirólise. Logo a altura a utilizar foi de 0,55 m.

Para determinar o tempo de residência do gás na coluna utiliza-se a equação (5.9). O cálculo do tempo de residência encontra-se no anexo A.3.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} = \frac{A_r \times h}{A_r \times v} = \frac{h}{v} \quad \text{[s]} \quad (5.9)$$

O tempo de residência do gás deverá ser inferior a 2 s, para não acontecer reações secundárias o que é benéfico quer para o rendimento, quer para a qualidade do bio-óleo obtido. Após os cálculos efetuados e que se encontram no anexo A.3., esta condição foi satisfeita e o tempo de residência encontrado foi de 1,83s, tendo apenas em conta o caudal de azoto introduzido no reator.

Por fim, calculou-se o volume do reator projetado e assim prevê-se que este consiga conter quer a biomassa, quer o inerte introduzidos. O cálculo encontra-se também no anexo A.3. Como o volume do reator é superior ao volume ocupado pela biomassa e pelo inerte, as dimensões escolhidas são coerentes para o processo.

5.4. Balanço de Energia

Assim, a potência térmica necessária para que ocorra apenas o processo de pirólise é calculada pelas equações (4.39) a (4.43), encontrando-se este cálculo no anexo A.4. Mas este valor não considera a potência térmica necessária para aquecer o azoto da temperatura de

referência à temperatura de operação. A potência térmica necessária para aquecer o azoto desde a temperatura de referência (25°C) até à temperatura de operação calcula-se utilizando as equações (5.10) e (5.11). E utilizando os dados que constam no anexo B.3, a capacidade calorífica média de gases entre 25°C e t°C [62].

$$\dot{m}_f = \rho_f \times v_f \times A_r \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (5.10)$$

$$Q_f = \dot{m}_f \times \bar{c}_{pf} \times (T_{\text{reac.}} - T_{\text{ext.}}) [\text{W}] \quad (5.11)$$

O reator sofre perdas de calor devido ao facto de se encontrar a uma temperatura maior do que a do meio que o envolve, ocorrendo transferência de calor por convecção para o ar envolvente e transferência de calor por radiação porque todos os corpos emitem radiação para a superfície envolvente.

A transferência de calor por convecção é devida ao movimento do fluido, em que frações de fluido a temperatura mais alta trocam calor com outros constituintes a temperatura mais baixa. A transferência de calor ocorre entre uma superfície sólida e um fluido que estão a temperaturas diferentes [63]. Na convecção natural, o movimento do fluido resulta de diferenças de massa volúmica originadas por variações da temperatura no fluido [63].

Em condições de convecção natural, o coeficiente médio de transferência de calor pode ser calculado pela expressão (5.12) [64]:

$$\frac{h_{\text{conv.}} \times L_{\text{exp.}}}{k} = a \left[\left(\frac{L_{\text{exp.}}^3 \times \rho^2 \times g \times \beta \times \Delta T}{\mu^2} \right) \times \left(\frac{c_p \times \mu}{k} \right) \right]^m = a \times [\text{Gr} \times \text{Pr}]^m \quad (5.12)$$

em que $L_{\text{exp.}}$ é a dimensão característica que, no caso específico, é a altura do reator, a e m são constantes cujo valor se encontra na tabela presente no anexo B.3, β é o coeficiente de expansão volumétrica do fluido, ΔT é a diferença positiva de temperaturas entre o fluido e a parede, Gr é o número de Grashof e Pr é o número de Prandtl. As propriedades físicas são avaliadas à temperatura média do filme [64]. As propriedades físicas do ar estão presentes no anexo B.3.

Após o conhecimento deste coeficiente já é possível calcular-se a potência térmica perdida por convecção através da equação (5.13) e esse cálculo encontra-se no anexo A.4.

$$Q_{\text{conv.}} = h_{\text{conv.}} \times A_{\text{lat}} \times (T_{\text{pe}} - T_{\text{ar}}) [\text{W}] \quad (5.13)$$

A radiação define-se como a energia emitida pela matéria na forma de ondas eletromagnéticas e é o efeito de mudanças que ocorrem nas configurações eletrónicas dos

átomos e das moléculas. A transferência de calor por radiação não precisa de um meio físico para se transmitir, sendo esta a principal diferença relativamente aos outros mecanismos de transferência de calor [64].

A potência térmica de radiação para a situação de um corpo pequeno num grande espaço é dada pela equação (5.14), em que $T_{ar}=T_{viz}$.

$$Q_{rad.} = \varepsilon_q \times \sigma \times A_{lat} \times (T_{pe}^4 - T_{ar}^4) [W] \quad (5.14)$$

onde ε_q é a emissividade média do corpo, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$) e as temperaturas terão de estar em Kelvin. No anexo A.4, encontram-se os cálculos da potência perdida e em B.3 existe uma tabela com diferentes valores de emissividade de diferentes materiais a diferentes temperaturas.

Como o reator se encontra a uma temperatura bastante superior ao meio envolvente é necessário isolá-lo termicamente para reduzir as perdas de calor para o meio exterior e diminuir também a potência elétrica necessária à resistência que fornecerá o calor necessário. Para tal vai usar-se tijolo refratário (que se encontra numa zona mais interna denominada de 1-2) para suportar a resistência elétrica e para fornecer alguma resistência à transferência de calor para o exterior. O material utilizado para o isolamento propriamente dito é a lã de rocha, um material com uma condutibilidade térmica bastante baixa e utilizado usualmente para tal efeito (que se encontra na zona mais externa chamada de 2-3). Por fim, será adicionada uma pequena película de alumínio para não danificar o tijolo refratário, quer a lã de rocha. Assim ter-se-á de calcular a temperatura da parede externa do reator para se poder determinar as perdas por convecção e radiação. Para tal é realizado um balanço de energia que assume que toda a energia perdida por condução é transferida por convecção e radiação para o exterior. O balanço encontra-se na equação (5.15) e as condutividades térmicas dos materiais utilizados encontram-se no anexo B.3.

$$Q_{condução} = Q_{convecção} + Q_{radiação} \quad (5.15)$$

$$\frac{T_{pi} - T_{pe}}{\frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_{1-2} \times 2\pi \times L} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_{2-3} \times 2\pi \times L}} = h_{conv.} \times 2\pi \times r_{ext+1+2} \times L \times (T_{pe} - T_{ar}) + \varepsilon_q \times \sigma \times 2\pi \times r_{ext+1+2} \times L \times (T_{pe}^4 - T_{ar}^4)$$

Após todos os cálculos anteriores, já é possível calcular a potência térmica necessária ao processo juntando as potências térmicas necessárias para a pirólise, para aquecer o azoto e as perdas quer por convecção e radiação, totalizando 4,26 kW.

5.5. Equipamentos Anexos

Ao longo de toda esta tese, foi possível perceber que o processo de pirólise necessita de mais equipamentos para além do reator de pirólise propriamente dito. Esses equipamentos incluem: um alimentador, um parafuso sem fim, um ciclone (para separação do carbonizado da fase gasosa) e um condensador.

Ciclone

Um ciclone é um equipamento em que o gás carregado de pó entra tangencialmente na câmara cilíndrica ou cônica a alta velocidade (6-20 m/s), por um ou mais de um ponto e sai por uma abertura central.

Para que ocorra tal separação, tem de existir a entrada tangencial da suspensão e a saída axial superior da maior parte do gás de entrada. Assim no interior do ciclone acontece um escoamento em espiral com uma velocidade axial que junto à parede é dirigida para o orifício de descarga e na proximidade do eixo para a conduta de exaustão.

Para se entender melhor o método de dimensionamento deste equipamento é necessário compreender um conceito: as proporções de um separador ciclónico. Estas proporções são resultado de ensaios laboratoriais e da experiência prática. Normalmente estas proporções são as indicadas visto que não é necessária uma exigência de rendimento energético elevada e a garantia do não entupimento é cumprida. Na figura 5.1 encontra-se uma figura onde se representa as dimensões que se obtêm a partir deste método.

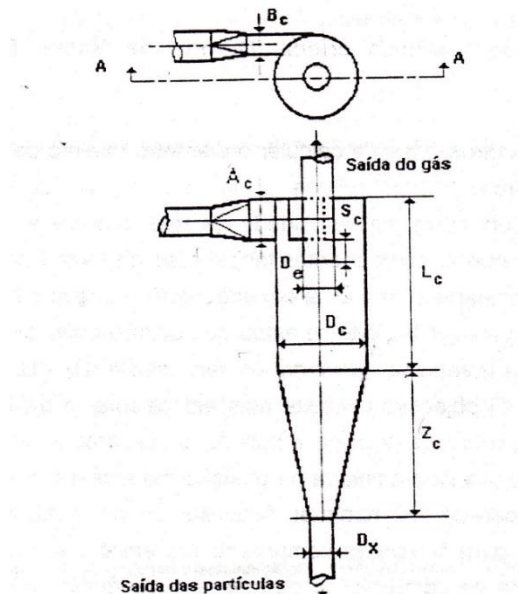


Figura 5.1: Proporções de um separador ciclónico. [65]

O método utilizado para o respetivo dimensionamento é o de Macintyre [65]. Neste método, o objetivo é encontrar o diâmetro do ciclone. Mas antes de se utilizar este método é

necessário calcular o caudal volumétrico do gás alimentado. A equação (5.16), permite calcular esse caudal.

$$\dot{V} = v \times A_c \quad (5.16)$$

As relações encontradas neste método são também baseadas em trabalho experimental para ciclones de alto e médio rendimento de partículas finas. A equação (5.17) é para um ciclone de alto rendimento [65].

$$\dot{V} = 1,524 \times D_c^2 \quad (5.17)$$

Em seguida, conhecendo o diâmetro do ciclone é possível calcular as restantes dimensões através dos fatores multiplicativos presentes na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Fatores multiplicativos [65]

Dimensão	A_c	I	S	D_e	L_c	Z_c	B_c
Fator Multiplicativo	0,5	0,2	0,5	0,5	1,5	2,5	0,25

Por fim, e para se determinar se o ciclone consegue separar as partículas, tem de se calcular o diâmetro mínimo das partículas com uma probabilidade de separação de 100%. Para tal, existe um parâmetro que ainda não é conhecido, a velocidade média na admissão da fase gasosa. Para o calcular, utiliza-se a equação (5.18):

$$V_c = \frac{\dot{V}}{B_c \times A_c} \quad (5.18)$$

Por fim, também é necessário arbitrar o valor de N_e que corresponde ao número de espiras helicoidais que as partículas descrevem dentro do ciclone. Este valor está compreendido entre cinco e dez. Tendo sido o valor arbitrado de cinco.

Assim já foi possível determinar o diâmetro mínimo de separação a 100%, a equação (5.19), mostra essa relação.

$$d_{100} = \sqrt{\frac{9 \times \mu \times B_c}{\pi \times N_e \times V_c \times \rho_p}} \quad (5.19)$$

Para se determinar se o ciclone está bem dimensionado, calcula-se o parâmetro R_c , o raio do ciclone. Se este parâmetro for superior a 0,5m ter-se-á de dividir o caudal volumétrico por vários ciclones em paralelo. Para calcular este parâmetro utiliza-se na equação (5.20).

$$R_c = \sqrt{\frac{2 \times \dot{V}}{V_c}} \quad (5.20)$$

A corrente de saída do reator é composta por uma mistura de gases e, por isso, as propriedades físicas a utilizar são calculadas como uma média ponderada de cada um dos componentes individuais, como se pode constatar pela equação (5.21), tendo como exemplo a massa volúmica.

$$\bar{\rho}_{\text{gases}} = \sum y_i \times \rho_i \quad (5.21)$$

Os valores quer para a massa volúmica, quer para a viscosidade encontram-se em [59, 64, 66, 67].

Os cálculos necessários para o dimensionamento do ciclone, encontram-se no anexo A.5 e as dimensões encontradas encontram-se na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Dimensões do ciclone encontradas

Dimensão	D _c	A _c	I	S	D _e	L _c	Z _c	B _c
Comprimento (m)	0,098	0,049	0,020	0,049	0,049	0,147	0,246	0,025

Após todos os cálculos, verifica-se que o tamanho mínimo das partículas que este ciclone pode separar é de 9,8 µm e será apenas necessário ter um ciclone visto que o seu raio foi inferior a 0,5 m.

Por fim, calculam-se o tamanho das partículas quer do carbonizado, quer da areia (alguns finos podem ser expulsos do reator) para se saber se o ciclone os conseguirá separar ou não da restante corrente. Para este cálculo adota-se o método proposto por Haiden e Levenspiel. Para efeitos de cálculo utiliza-se um valor de esfericidade média também para alguns tipos de carvão [32]. Os cálculos desses diâmetros encontram-se também no anexo A.5.

Os valores encontrados são superiores ao diâmetro mínimo de separação do ciclone, logo as partículas quer do carbonizado, quer da areia (finos) são separadas pelo ciclone dimensionado.

Em termos energéticos, o ciclone também terá de ser isolado termicamente para evitar a condensação de alguns componentes caso a temperatura desça para a temperatura de condensação de algum dos componentes.

Tremonha

As tremonhas facilitam a retirada de biomassa ou outros sólidos de um possível armazenamento temporário. Os principais problemas no seu design incluem: o fluxo dos sólidos, o ângulo de descarga inclinado e o tamanho da extremidade de descarga [4].

Os sólidos fluem em toda a secção transversal do alimentador. Embora possa haver alguma diferença na velocidade, este fenómeno permite um fluxo ininterrupto e consistente com muito pequena diferença de tamanho radial. No entanto, devido ao comportamento de escoamento contínuo dos sólidos, pode haver mais desgaste nas paredes do alimentador caso se utilizem sólidos abrasivos. Portanto, a altura necessária de um alimentador de fluxo de massa deve ser maior do que a de um alimentador de fluxo de funil. Um ângulo de cone mais íngreme do alimentador melhora a o fluxo de sólidos através dele [4].

O dimensionamento da saída da tremonha afeta significativamente o fluxo dos sólidos. Quando os sólidos fluem através do alimentador, entra ar ou gás, arrastando as partículas. É essencial que os sólidos em pó fluam livremente. O ar que é arrastado deve ser equilibrado pela força gravitacional que é igual ao peso da partícula e é proporcional à área superficial da mesma. As partículas finas têm uma menor proporção de peso para área superficial em comparação com partículas mais grossas. Então, para partículas finas, esse equilíbrio de força torna-se uma consideração importante [4].

Para partículas grossas ($> 500 \mu\text{m}$) é usada uma relação descrita por Johansson [4] e para uma saída da tremonha cônica tem-se a equação (5.22), na qual 1,0 é um valor fixo tendo em conta a forma da tremonha a usar.

$$m_{\text{gás}} = \rho_{\text{bio}} \times \frac{\pi}{4} \times D_h^2 \times \sqrt{\frac{D_h \times g}{2 \times (1 + 1,0) \times \tan \theta}} \quad (5.22)$$

Os cálculos para o dimensionamento (caudal de azoto que terá de ser introduzido), encontram-se no anexo A.6 e os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.7. O azoto introduzido na tremonha não é contabilizado como entrada para o reator e apenas como auxiliar do transporte dos sólidos.

Tabela 5.7: Dimensões da tremonha

Característica	
D_h (m)	0,01
$m_{\text{gás}}$ (kg/s)	0,0042

Condensador Electroestático

Um condensador eletrostático é um dispositivo de controlo de partículas que usa forças elétricas para mover as partículas para fora da corrente de gás para placas coletoras. As partículas recebem uma carga elétrica, forçando-as a passar por um halo, ou seja, numa região na qual circulam iões gasosos. O campo elétrico que força as partículas carregadas para as paredes vem de eléctrodos mantidos a alta tensão no centro da pista de fluxo.

Uma vez que as partículas são recolhidas nas placas, elas devem ser removidas destas sem reentrar na corrente de gás. Isso geralmente é realizado batendo nas placas, permitindo que a camada coletada de partículas deslize para dentro de um coletor a partir do qual são evacuados. Alguns condensadores removem as partículas por lavagem intermitente ou contínua com água. [68]

No caso específico de um reator de produção de bio-óleo, este equipamento é necessário devido ao facto de existirem aerossóis de pequena dimensão que não podem ser expulsos sem o devido tratamento. Os aerossóis são tipicamente formados pela ebulição de compostos intermediários lenhocelulósicos orgânicos. A celulose fundida é o principal contribuidor para este fenómeno. A taxa de arrefecimento rápido do sistema de arrefecimento também favorece a formação de pequenas gotículas [51].

Estes aerossóis apenas condensam a temperaturas muito baixas, como mostra a figura 5.2 [69].

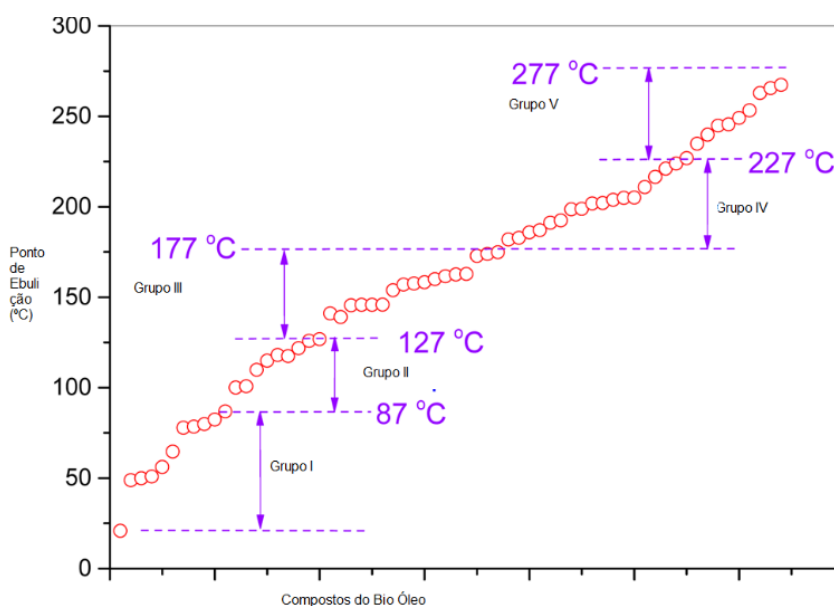


Figura 5.2: Pontos de ebulição de diferentes componentes do bio-óleo. Adaptado de [69].

Devido à falta de tempo existente, este equipamento não foi dimensionado. Mas é possível utilizar a metodologia proposta por Turner *et al.* [68].

Condensador de Tubos Concêntricos

Um permutador de calor é um equipamento que possibilita realizar trocas de calor entre dois ou mais fluidos que se encontram a temperaturas diferentes [70].

A equação geral para transferência de calor destes equipamentos relaciona a potência térmica transferida com o coeficiente global de transferência de calor, com a média da

diferença de temperaturas entre o fluido quente e o frio (que varia com o tipo de permutador) e com a área de transferência de calor, de acordo com a equação (5.23):

$$Q = UA\Delta T_{lm}F \quad (5.23)$$

Sendo U o coeficiente global de transferência de calor, A é a área da superfície onde ocorre a transferência de calor, ΔT_{lm} a média logarítmica da diferença de temperatura entre os fluidos quente e frio e F é o fator de correção da temperatura que será igual a um, visto existir uma mudança de fase [71].

Para dimensionar um permutador de calor é indispensável determinar a potência térmica e conhecer as temperaturas de entrada e de saída dos fluidos, para posteriormente calcular o coeficiente global de transferência de calor e, finalmente, a área da superfície de transferência de calor. Os balanços de energia a ambos os fluidos, encontram-se nas equações (5.24) e (5.25), respetivamente:

$$Q_q = \dot{m}_g c_{p_f} (T_{qe} - T_{qs}) \quad (5.24)$$

$$Q_f = \dot{m}_f c_{p_r} (T_{fs} - T_{fe}) \quad (5.25)$$

Segundo se pode constatar pela tabela A.7.1, que se encontra no anexo A.7, o caudal de bio-óleo produzido é bastante reduzido em relação à quantidade de gases não condensáveis presentes na corrente de voláteis (cerca de 13% em massa). Assim o calor sensível é o maior contribuidor para a potência térmica necessária para a condensação, por isso apenas será este o considerado. Por isso e segundo Hewitt *et al.* [77], existem valores típicos para o coeficiente global de transferência de calor de determinados pares de fluidos. Uma tabela com valores típicos de coeficientes de transferência de calor encontra-se no anexo B.5. O valor escolhido teve em consideração que o fluido quente é um gás a baixa pressão (87% em massa não condensa) e o fluido frio é água fria tratada.

Após os cálculos efetuados a área de transferência de calor necessária para a condensação é de 0,278 m².

Parafuso de Alimentação

Um parafuso sem fim é um dispositivo de deslocamento positivo. Pode mover partículas sólidas de uma zona de baixa pressão para uma zona de alta pressão com uma vedação de pressão, mas também pode medir a quantidade de biomassa alimentada ao reator. Variando a velocidade, o parafuso pode controlar facilmente a taxa de avanço. Tal como acontece com uma calha de gravidade, a biomassa que sai de um parafuso não possui

meios de dispersão. Um jato de dispersão empregado sob o alimentador de parafuso pode servir este propósito [4].

A conexão do parafuso é um problema comum. Os sólidos no parafuso são comprimidos à medida que se movem a jusante. Às vezes estes são compactados com tanta força que não caem do parafuso. A compactação contra a extremidade selada da calha que transporta o parafuso é ainda pior, muitas vezes levando ao bloqueio do parafuso [4].

Por falta de tempo, este dispositivo também não foi dimensionado, mas um método encontrado para tal, encontra-se em [74].

Desenho da Instalação e Considerações Finais

Por fim, apresenta-se um diagrama processual com as correntes assinaladas e com os equipamentos dimensionados. A figura 5.3 representa todo o esquema processual.

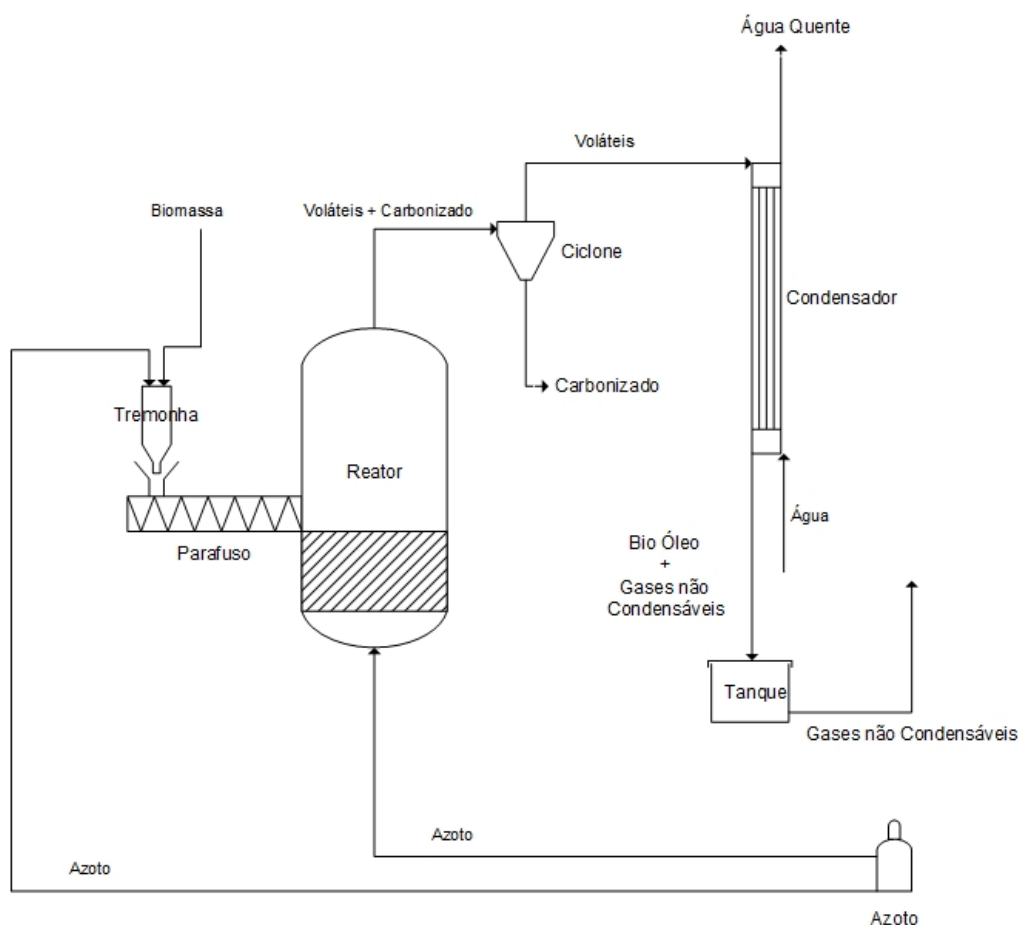


Figura 5.3: Diagrama Processual

Fica o interesse e sugestão de continuidade a este trabalho, com a construção do reator projetado para a comprovação dos resultados obtidos, o dimensionamento de um condensador eletrostático e do parafuso sem fim e a possibilidade de otimização processual.

Quanto ao rendimento este pode ser melhorado, reintroduzindo a fase gasosa não condensável no reator de pirólise. Segundo Heo *et al.* [36], o rendimento de bio-óleo pode ser aumentado realimentando a fração não condensável de novo no reator. Para além da melhoria do rendimento que ocorre, a quantidade de azoto a introduzir no reator será obviamente menor.

Por outro lado, pode também ser interessante projetar um queimador para o carbonizado produzido. Este carbonizado tem um poder calorífico bastante significativo (cerca de 19 MJ/ kg), segundo o trabalho desenvolvido por Bok *et al.* [48] para a biomassa escolhida, não sendo necessária a introdução de uma resistência elétrica para satisfazer as necessidades energéticas da instalação. Para tal seria necessário introduzir uma quantidade de ar que faça com que o carbonizado queimasse completamente e de seguida tomar uma decisão: aquecer indiretamente o azoto necessário para a fluidização do reator ou utilizar os gases de combustão produzidos (cuja composição é bastante semelhante à dos voláteis produzidos) e utilizá-los como meio fluidizante, podendo ocorrer até uma melhoria do rendimento do bio-óleo, mas diminuindo o rendimento do carbonizado.

Outra sugestão consiste em utilizar uma série de condensadores com diferentes condições para se determinar a fração de bio-óleo que é condensada a diferentes condições de condensação (temperatura de condensação e tipo de condensador) para melhorar os dados já existente na literatura. Este facto ocorre devido ao facto de apenas se utilizar um condensador, quando na realidade se utilizam vários em série, condensando diferentes frações do bio-óleo e por isso as temperaturas utilizadas são diferentes e menores. Usualmente utilizam-se vários condensadores e apenas se determina a massa de bio-óleo obtida sem ter em conta: medição de temperaturas, determinação dos componentes em cada fração e a própria massa de cada uma dessas frações. Este valor deve-se também ao facto de o coeficiente de transferência de calor interno ser bastante baixo (maioritariamente devido à viscosidade elevada do bio-óleo) e dominar a transferência de calor para o meio de arrefecimento, aliado a uma diferença de temperatura elevada e uma quantidade elevada de gases não condensáveis.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A procura por alternativas verdes para a produção de energia é uma preocupação extrema por parte da Humanidade. A energia renovável é cada vez mais utilizada para a satisfação das necessidades crescentes das populações.

Ao longo desta dissertação procurou-se mostrar a importância do uso de recursos renováveis naturais como a biomassa, o estudo de novos métodos de tratamento da mesma e projetar um reator de pirólise cujo principal objetivo é a produção de bio-óleo. Para tal, foi necessário escolher vários parâmetros e dimensionar diferentes equipamentos necessários.

Para tal, a biomassa selecionada foi o *Miscanthus sinensis*. O reator escolhido foi o de leito fluidizado borbulhante e as condições operatórias escolhidas basearam-se no trabalho experimental já realizado. O caudal mássico de biomassa a usar foi de 100 g/min. A temperatura do reator será de 500°C, o meio fluidizante será azoto com uma velocidade de 0,3 m/s, o inerte sólido será areia cuja massa será de 6,6 kg.

O rendimento obtido para o bio-óleo foi de 58,4%. Os gases não condensáveis têm um rendimento de 23,6% e o carbonizado têm um rendimento de 19,4%. Para que este processo ocorra é necessária uma potência térmica total de 4,26 kW. O reator com diâmetro de 0,25 m e comprimento de 0,55 m funciona nas condições desejadas. Por outro lado, nenhum tipo de partículas é arrastado para fora do reator antes da reação e o carbonizado consegue ser separado totalmente apenas com o ciclone dimensionado, cujo diâmetro é de 0,098m. Existe ainda um condensador de tubos concêntricos com uma área de transferência de calor de 0,278 m².

Fica o interesse e sugestão de continuidade a este trabalho, com a construção do reator projetado para a comprovação dos resultados obtidos, dimensionamento de um condensador eletrostático e do parafuso sem fim e a possibilidade de otimização processual. Quanto ao rendimento este pode ser melhorado, reintroduzindo a fase gasosa não condensável no reator de pirólise.

Por outro lado, pode também ser interessante dimensionar um queimador para o carbonizado produzido. Este carbonizado tem um poder calorífico bastante significativo, não sendo necessária a introdução de uma resistência elétrica para satisfazer as necessidades energéticas da instalação e uma potencial utilização dos gases de combustão para a alimentação ao reator.

Também se sugere a utilização uma série de condensadores com diferentes condições para se determinar a fração de bio-óleo que é condensada a diferentes condições de

condensação (temperatura de condensação e tipo de condensador) para melhorar os dados referentes ao bio-óleo (propriedades físicas e composição química) já existentes na literatura.

Bibliografia

- [1] A. Blanco, F. Chejne, Março 2016, *Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 118, Páginas 105-114, ISSN 0165-2370 (versão PDF do documento descarregada em 12 de Março de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015300887>)
- [2] Svarich, B. Thusi *et al.*, 2013, *World Energy Resources 2013 Survey*, ISBN: 978-0-946121-29-8 (versão PDF do documento descarregada em 5 de Julho de 2017 em: https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf)
- [3] J. P. Larouche, M. Verma, *et al*, 12 de Dezembro de 2011, *Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies*, *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2012, Artigo ID 542426 (versão PDF do documento descarregada em 23 de Março de 2017 em: <https://www.hindawi.com/journals/ijce/2012/542426/abs/>)
- [4] Basu, 2008, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theory*, AP, ISBN: 978-0-12-396488-5 ,530pp
- [5] Oliveira O., Ribeiro E., Silva J.C, *Desafios*, ISBN: 978-972-41-5127-4, 2009, 2ª Edição, 2ª Tiragem.
- [6] Vaibhav Dhyani, Thallada Bhaskar, *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass*, *Renewable Energy*, Available online 18 April 2017, ISSN 0960-1481 (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117303427>)
- [7] E.F. Aransiola, T.V. Ojumu *et al*, February 2014, *A review of current technology for biodiesel production: State of the art*, *Biomass and Bioenergy*, Volume 61, Páginas 276-297, ISSN 0961-9534 (versão PDF do documento descarregada em 18 de Maio de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953413004893>)
- [8] Brown, 2011, *Thermochemical Processing of Biomass*, Wiley, ISBN: 978-0-470-72111-7 324pp

- [9] A.V Bridgwater, G.V.C Peacocke, Março 2000, *Fast pyrolysis processes for biomass*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 4, Issue 1, Páginas 1-73, ISSN 1364-0321 (versão PDF do documento descarregada em 14 de Março de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032199000076>)
- [10] Yuan Xue, Shuai Zhou, Robert C. Brown, Atul Kelkar, Xianglan Bai, 15 de Setembro de 2015, *Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor*, *Fuel*, Volume 156, Páginas 40-46, ISSN 0016-2361 (versão PDF do documento descarregada em 14 de Março de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115004317>)
- [11] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, Dezembro 1999, *An overview of fast pyrolysis of biomass*, *Organic Geochemistry*, Volume 30, Issue 12, Páginas 1479-1493, ISSN 0146-6380 (versão PDF do documento descarregada em 9 de Março de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638099001205>)
- [12] Yuanfei Mei, Ronghou Liu, 15 Junho de 2016, *Effect of temperature of ceramic hot vapor filter in a fluidized bed reactor on chemical composition and structure of bio-oil and reaction mechanism of pine sawdust fast pyrolysis*, *Fuel Processing Technology*, Volume 161, Páginas 204-219, ISSN 0378-3820 (versão PDF do documento descarregada em 19 de Abril de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016304933>)
- [13] Haifeng Jiang, Mingyue Zhang et al, 15 Julho 2016, *Carbonization characteristics of bio-oil produced by the pyrolysis of mixed oil shale semi-coke and spent mushroom substrate*, *Fuel*, Volume 200, Páginas 218-224, ISSN 0016-2361 (versão PDF do documento descarregada em 19 de Abril de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117303514>)
- [14] Junxiang Lu, Shujun Guo, et al, 15 Junho 2016, *Catalytic upgrading of bio-oil by simultaneous esterification and alkylation with azeotropic water removal*, *Fuel Processing Technology*, Volume 161, , Páginas 193-198, ISSN 0378-3820 (versão PDF do documento descarregada em 19 de Abril de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201630769X>)
- [15] A.V Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, *Chemical Engineering Journal*, Volume 91, Issue 2, 2003, Páginas 87-102, ISSN 1385-8947, (versão PDF do document descarregada em 7 de Julho de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894702001420>)

- [16] Dengyu Chen, Kehui Cen, et al, June 2016, *An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment*, *Bioresource Technology*, Volume 233, , Páginas 150-158, ISSN 0960-8524 (versão PDF do documento descarregada em 21 de Abril de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417302493>)
- [17] A.V. Bridgwater, Março 2012, *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*, *Biomass and Bioenergy*, Volume 38, Páginas 68-94, ISSN 0961-9534, (versão PDF do documento descarregada em 10 de Março de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638>)
- [18] A.V. Bridgwater, Julho 1999, *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 51, Issues 1–2, Páginas 3-22, ISSN 0165-2370 (versão PDF do documento descarregada em 17 de Abril de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237099000054>)
- [19] Başak Burcu Uzun, Ayşe Eren Pütün, Ersan Pütün, Maio de 2007, *Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 79, Issues 1–2, Páginas 147-153, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 9 de Maio de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237006001768>)
- [20] Tao Kan, Vladimir Strezov, Tim J. Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 57, 2016, Páginas 1126-1140, ISSN 1364-0321 (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015683>)
- [21] Saleh Al Arni, *Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel*, *Renewable Energy*, Available online 8 May 2017, ISSN 0960-1481, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117303762>)
- [22] Antonio Soria-Verdugo, Andres Morato-Godino, et al, 15 Julho 2016, *Pyrolysis of sewage sludge in a fixed and a bubbling fluidized bed – Estimation and experimental validation of the*

pyrolysis time, *Energy Conversion and Management*, Volume 144, Páginas 235-242, ISSN 0196-8904 (versão PDF do documento descarregada em 12 de Maio de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417303837>)

[23] Ashish Dewangan, Debalaxmi Pradhan, R.K. Singh, *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield*, *Fuel*, Volume 185, 2016, Páginas 508-516, ISSN 0016-2361, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116307487>)

[24] S. Wang, Z. Luo, 2017, *Pyrolysis of Biomass*, Heinemann Series, ISBN: 978-3-11-037457-5, 253 pp.

[25] Liangliang Fan, Yaning Zhang, Shiyu Liu, Nan Zhou, Paul Chen, Yanling Cheng, Min Addy, Qian Lu, Muhammad Mubashar Omar, Yuhuan Liu, Yunpu Wang, Leilei Dai, Erik Anderson, Peng Peng, Hanwu Lei, Roger Ruan, *Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters*, In *Bioresource Technology*, Volume 241, 2017, páginas 1118-1126, (versão PDF do documento descarregada em 2 de Agosto de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417307976>)

[26] Guanqun Luo, Devin S. Chandler, Luiz C.A. Anjos, Ryan J. Eng, Pei Jia, Fernando L.P. Resende, *Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor*, In *Fuel*, Volume 194, 2017, Páginas 229-238, ISSN 0016-2361, (versão PDF do documento descarregada em 15 de Setembro de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117300108>)

[27] Alejandro Jaramillo-Arango, Isabel Fonts, Farid Chejne, Jesús Arauzo, *Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 121, 2016, Páginas 287-296, ISSN 0165-2370 (versão PDF do documento descarregada em 12 de Maio de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237016301449>)

[28] Taeko Shoji, Haruo Kawamoto, Shiro Saka, *Complete inhibition of char formation from cellulose in fast pyrolysis with aromatic substance*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 124, 2017, Páginas 638-642, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523701630362X>)

- [29] A. Aho, M. Käldestrom, N. Kumar, K. Eränen, M. Hupa, B. Holmbom, T. Salmi, P. Fardim, D.Yu. Murzin, Pyrolysis of beet pulp in a fluidized bed reactor, In Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 104, 2013, Páginas 426-432, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237013001320>)
- [30] Jae Hyung Choi, Seung-Soo Kim, Hoang Vu Ly, Jinsoo Kim, Hee Chul Woo, Effects of water-washing on fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor, Biomass and Bioenergy, Volume 98, 2017, Páginas 112-123, ISSN 0961-9534, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953417300065>)
- [31] Wen-Ching Yang, 2003, Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems, ISBN: 0-8247-0259-X, 851 pp.
- [32] D. Kunii, O. Levenspiel, 1991, *Fluidization Engineering*, Heinemann Series, ISBN: 0-409-90233-0, 433 pp.
- [33] J. Ruud van Ommen & Naoko Ellis, 2010, *Fluidization, JMBC/OSPT course Particle Technology 2010* (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: https://www2.msm.ctw.utwente.nl/sliding/TEACHING/ParticleTechnology/vanOmmen_Fluidization.pdf)
- [34] Martin Rhodes, 1998, Introduction to Particle Technology, ISBN: 0-471-98482-5, 320 pp.
- [35] Cristian M. Antonucci and Luis A. Borzone, *Numerical study of regime transitions in a fluidized bed*, *Particulate Science and Technology*, 2016, VOL. 34, NO. 6, 691–698, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Julho de 2017 em: http://www.eig.cl/wp-content/uploads/2016/11/UPST_A_1107161.pdf)
- [36] Hyeon Su Heo, Hyun Ju Park, Jin-Heong Yim, Jung Min Sohn, Junhong Park, Seung-Soo Kim, Changkook Ryu, Jong-Ki Jeon, Young-Kwon Park, *Influence of operation variables on fast pyrolysis of Miscanthus sinensis var. purpurascens*, In Bioresource Technology, Volume 101, Issue 10, 2010, páginas 3672-3677, ISSN 0960-8524, (versão PDF do documento descarregada em 2 de Setembro de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240901743X>)

[37] Alan Burton, Hongwei Wu, *Influence of biomass particle size on bed agglomeration during biomass pyrolysis in fluidised bed*, In *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 36, Issue 2, 2017, páginas 2199-2205, ISSN 1540-7489, (versão PDF do document descarregada em 12 de Setembro de 2017:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748916304527>)

[38] Dongbing Li, Cedric Briens, Franco Berruti, Improved lignin pyrolysis for phenolics production in a bubbling bed reactor – Effect of bed materials, In *Bioresource Technology*, Volume 189, 2015, Pages 7-14, ISSN 0960-8524, (versão PDF do document descarregada em 15 de Setembro de 2017:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415004873>)

[39] Federico M. Berruti, Lorenzo Ferrante, Cedric L. Briens, Franco Berruti, *Pyrolysis of cohesive meat and bone meal in a bubbling fluidized bed with an intermittent solid slug feeder*, In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 94, 2012, Páginas 153-162, ISSN 0165-2370, (versão PDF do document descarregada em 14 de Setembro de 2017:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237011002245>)

[40] Sung Won Kim, *Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis*, *Bioresource Technology*, Volume 175, 2015, Páginas 275-283, ISSN 0960-8524 (versão PDF do documento descarregada em 8 de Julho de 2017 em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414015399>)

[41] Daniel Neves, Henrik Thunman, Arlindo Matos, Luís Tarelho, Alberto Gómez-Barea, *Characterization and prediction of biomass pyrolysis products*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 37, Issue 5, 2011, Páginas 611-630, ISSN 0360-1285

(versão PDF do documento descarregada em 8 de Julho de 2017 em

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128511000025>)

[42] K Atsonios, K.D. Panopoulos, A.V. Bridgwater, Em. Kakaras, *Biomass Fast Pyrolysis Energy Balance of a 1kg/h Test Rig* (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017:

<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/eoguijt/article/view/5000147483/5000140308>)

[43] Thomas B. Reed, Craig D. Cowdery, *Heat Flux Requirements for Fast Pyrolysis and a new Method for Generating Biomass Vapor*, *Colorado School of Mines* (versão PDF do

documento descarregada em 11 de Setembro de 2017:
https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/32_2_DENVER_04-87_0068.pdf)

[44] A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, 1997, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1*, ISBN: 978-94-010-7196-3, 1648 pp.

[45] Kalina, Jacek, *Modelling of fluidized bed biomass gasification in the quasi-equilibrium regime for preliminary performance studies of energy conversion plants*. Chemical and Process Engineering. 32, 2011, (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017:
https://www.researchgate.net/publication/270255740_Modelling_of_fluidized_bed_biomass_gasification_in_the_quasi-equilibrium_regime_for_preliminary_performance_studies_of_energy_conversion_plants)

[46] *Aspen Physical Property System, Version Number: V7.1*, 2009, (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017:
<https://pt.scribd.com/document/34803380/Aspen-Physical-Property-System-Physical-Property-Models>

[47] Houghen, Olef A., Watson, Kenneth M., Ragatz, Roland A., 1984, *Chemical Process Principles*, 2ª edição, John Wiley e Sons, Nova Iorque

[48] Jin Pil Bok, Hang Seok Choi, Joon Weon Choi, Yeon Seok Choi, *Fast pyrolysis of Miscanthus sinensis in fluidized bed reactors: Characteristics of product yields and biocrude oil quality*, Energy, Volume 60, 2013, Páginas 44-52, ISSN 0360-5442 (versão PDF do documento descarregada em 15 de Abril de 2017 em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544213006993>)

[49] Jae Gyu Hwang, Hoon Chae Park, Joon Weon Choi, Shin Young Oh, Youn Ho Moon, Hang Seok Choi, *Fast pyrolysis of the energy crop "Geodae-Uksae 1" in a bubbling fluidized bed reactor*, In Energy, Volume 95, 2016, Páginas 1-11, ISSN 0360-5442, (versão PDF do documento descarregada em 7 de Maio de 2017 em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215015996>)

[50] M. Mos, S.W. Banks, D.J. Nowakowski, P.R.H. Robson, A.V. Bridgwater, I.S. Donnison, *Impact of Miscanthus x giganteus senescence times on fast pyrolysis bio-oil quality*, In Bioresource Technology, Volume 129, 2013, Páginas 335-342, ISSN 0960-8524, (versão PDF

do documento descarregada em 8 de Maio de 2017 em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412017610>)

[51] Johnny Matta, Benjamin Bronson, Peter E.G. Gogolek, Dillon Mazerolle, Jules Thibault, Poupak Mehrani, *Comparison of multi-component kinetic relations on bubbling fluidized-bed woody biomass fast pyrolysis reactor model performance*, In Fuel, Volume 210, 2017, Páginas 625-638, ISSN 0016-2361, (versão PDF do documento descarregada em 18 de Julho de 2017 em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117310797>)

[52] Jae-Wook Choi, Jong Ho Choi, Dong Jin Suh, Hwayong Kim, Feasibility of Laminaria japonica as a feedstock for fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor, In Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 112, 2015, Páginas 141-149, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 18 de Julho de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015000467>)

[53] Aghdas Heidari, Ralph Stahl, Habibollah Younesi, Alimorad Rashidi, Nicole Troeger, Ali Asghar Ghoreyshi, *Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor*, In Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 4, 2014, Páginas 2594-2602, ISSN 1226-086X, (versão PDF do documento descarregada em 11 de Agosto de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13005261>)

[54] J.I. Montoya, C. Valdés, F. Chejne, C.A. Gómez, A. Blanco, G. Marrugo, J. Osorio, E. Castillo, J. Aristóbulo, J. Acero, *Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study*, In Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 112, 2015, Páginas 379-387, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002800>)

[55] Wender Santana Carvalho, José Alair Santana Júnior, Tiago José Pires de Oliveira, Carlos Henrique Ataíde, *Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis*, In Energy, Volume 131, 2017, Páginas 186-197, ISSN 0360-5442, (versão PDF do documento descarregada em 1 de Setembro de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217308150>)

- [56] Chegg Study. "Chemistry questions and answers" <http://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/1-united-states-energy-household-heating-generally-sold-using-english-units-eg-therm-gal-c-q18214934> (acedido em 15 de Maio de 2017)
- [57] Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., 2006, Combustion, 4 Edição, Springer
- [58] Kuk Ko, Chang & Choi, Jeong-Hoo & Namkung, Won & Kim, Sang., 2012, *Transport Disengaging Height of Iron Ore Particles in a Fluidized Bed*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 45. 166-173. (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017: https://www.researchgate.net/publication/270710958_Transport_Disengaging_Height_of_Iron_Ore_Particles_in_a_Fluidized_Bed)
- [59] Incropera, F. P., & DeWitt, D. P., 2002, *Fundamentals of heat and mass transfer*. New York: J. Wiley.
- [60] Miao, Zewei & Grift, Tony & Hansen, Alan & Ting, K.C., 2011, *Energy requirment for comminution of biomass in relation to particle physical properties*. Industrial Crops and Products. 33. 504-513. (versão PDF do documento descarregada em 11 de Setembro de 2017: https://www.researchgate.net/publication/228957894_Energy_requirment_for_comminution_of_biomass_in_relation_to_particle_physical_properties)
- [61] Yang Wen-Ching, 2003, *Handbook and Fluidization and Fluid-Particle Systems*, ISBN: 0-8247-0259-X, 694 pp
- [62] Houghen, Olef A., Watson, Kenneth M., Ragatz, Roland A., 1984, *Chemical Process Principles*, 2ª edição, John Wiley e Sons, Nova Iorque
- [63] Coulson, J.M. e Richardson, J.F., 1980, *Tecnologia Química*, Vol. I, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 3ª ed.
- [64] C.J. Geankoplis, 1993, "*Transport Processes and Unit Operations*", 3rd. Ed., Prentice Hall.
- [65] Macintyre A. J., 1988, "Ventilação Industrial e Controle da Poluição", Editora Guanabara, Rio de Janeiro

[66] *Kinematic viscosities of common liquids like motor oil, diesel fuel, peanut oil and many more*, (visitado em 3 de Setembro de 2017: http://www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d_397.html)

[67] Bulk Density Chart (versão PDF do documento descarregada em 5 de Setembro de 2017: <http://www.anval.net/downloads/bulk%20density%20chart.pdf>)

[68] James H. Turner, Phil A. Lawless , Toshiaki Yamamoto , David W. Coy , Gary P. Greiner , John D. McKenna & William M. Vataavuk (1988), *Sizing and Costing of Electrostatic Precipitators*, JAPCA, 38:4, 458-471, (versão PDF do documento descarregada em 17 de Setembro de 2017: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/08940630.1988.10466413>)

[69] Zhang, Mingming & Gao, Xiangpeng & W. Wu, H. (2013). *A Method for the Quantification of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species in Bioslurry Fuels*. *Energy & Fuels* (versão PDF do documento descarregada em 17 de Setembro de 2017: https://www.researchgate.net/publication/259869702_A_Method_for_the_Quantification_of_Alkali_and_Alkaline_Earth_Metallic_Species_in_Bioslurry_Fuels)

[70] Sinnott, R.K., 2005 “*Coulson and Richardson’s Chemical Engineering, Volume 6: Chemical Engineering Design*”, Elsevier Butterworth-Heinemann, 4ª Edição

[71] R.W. Serth, 2007, “*Process Heat Transfer Principles and Applications*”, ISBN: 978-0-12-373588-1, Elsevier

[72] Kenneth Albert Kobe, *Thermochemistry of Petrochemicals*, 1954, 97 pp.

[73] Qiang Lu, Xu-lai Yang, Xi-feng Zhu, *Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk*, In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 82, Issue 2, 2008, Páginas 191-198, ISSN 0165-2370, (versão PDF do documento descarregada em 27 de Setembro de 2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237008000302>)

[74] Design Engineering Manufacturing, Manufacturing Bulk Material Handling Equipment, <http://www.kwsmfg.com/services/screw-conveyor-engineering-guide/screw-conveyor-capacity.htm>

[75] Daizo Kunii, Tatsu Chisaki, *Rotary Reactor Engineering*, ISBN: 978-0-444-53026-4

[76] Densidades de Diferentes Materiais, Anval (versão PDF do documento descarregada em 27 de Setembro de 2017: <http://www.anval.net/downloads/bulk%20density%20chart.pdf>)

[77] Hewitt, G.F., Guy, A.R. and Marshland, R.H., *Heat transfer equipment, in A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, Linhoff, B., Townsend, D.W., Boland, D., Hewitt, G.F., Thomas, B.E.A., Guy, A.R. and Marshland, R.H., *The Institution of Chemical Engineers, Rugby, England*, chap. 3.

Anexos

Anexo A.1- Balanço de Massa

Para a utilização deste método de previsão é necessário conhecer as frações mássicas de três tipos de elementos químicos maioritariamente presentes na biomassa (carbono, oxigénio e hidrogénio). Essa informação consta da tabela 5.1. Também é necessário conhecer a constituição de cada molécula formada na fase gasosa proposta pelo modelo de Neves *et al* [41]. Um exemplo de cálculo desta fração (para o etileno) encontra-se em seguida.

$$y_{C_{C_2H_4}} = \frac{m_c}{m_{total}} = \frac{2 \times 12}{2 \times 12 + 4 \times 1} = 0,8571$$

Relações encontradas com as devidas substituições:

$$\frac{y_{H_{2F}}}{y_{COF}} = 3 \times 10^{-4} + \frac{0,0429}{1 + \left(\frac{500}{632}\right)^{-7,23}} = 0,0070$$

$$y_{CH_{4F}} = -2,18 \times 10^{-4} + 0,146 \times y_{COF}$$

$$y_{H_{2F}} = 1,145 \times (1 - e^{-0,11 \times 10^{-2} \times 500})^{9,384} = 0,0004$$

$$PCI_G = -6,23 + 2,47 \times 10^{-2} \times 500 = 6,12 \text{ MJ/kg}$$

$$\frac{y_{C_{tar}}}{0,4265} = 1,14 \quad y_{C_{tar}} = 0,4862$$

$$\frac{y_{O_{tar}}}{0,5189} = 0,80 \quad y_{O_{tar}} = 0,4131$$

$$\frac{y_{H_{tar}}}{0,0546} = 1,13 \quad y_{H_{tar}} = 0,0617$$

$$y_{C_{char}} = 0,93 - 0,92 \times e^{-0,42 \times 10^{-2} \times 500} = 0,8173$$

$$y_{O_{char}} = 0,07 + 0,85 \times e^{-0,48 \times 10^{-2} \times 500} = 0,1471$$

$$y_{H_{char}} = -0,41 \times 10^{-2} + 0,10 \times e^{-0,24 \times 10^{-2} \times 500} = 0,026$$

$$0,4265 - (0,8173 \times 0,1943) = 0,4862 \times y_{tar_F} + 0,8571 \times y_{C_2H_{4F}} + 0,7487 \times y_{CH_{4F}} + 0,4288 \times y_{CO_F} + 0,2729 \times y_{CO_{2F}}$$

$$0,5189 - (0,1471 \times 0,1943) = 0,4131 \times y_{tar_F} + 0,5712 \times y_{CO_F} + 0,7271 \times y_{CO_{2F}} + 0,8881 \times y_{H_2O_F}$$

$$0,0546 - (0,0260 \times 0,1943) = 0,0617 \times y_{tar_F} + 0,1429 \times y_{C_2H_{4F}} + 0,2513 \times y_{CH_{4F}} + 0,1119 \times y_{H_2O_F} + 1 \times y_{H_{2F}}$$

Determinação do PCI da corrente gasosa:

$$\begin{aligned} & ((0,4265 + 0,0546 + 0,5189) - 0,1943 \times (0,8173 + 0,1471 + 0,0260)) \times 6,12 = \\ & (y_{tar_F} + y_{H_2O_F}) \times 6,12 + y_{C_2H_{4F}} \times 47,161 + y_{CH_{4F}} \times 50,016 + y_{CO_F} \times 10,11 + y_{H_{2F}} \times 119,96 \end{aligned}$$

Este método sugere uma resolução das equações sob a forma matricial, o que simplifica bastante o processo de resolução. A matriz apresentada em seguida, representa a forma de apresentação das equações anteriormente explicitadas.

$$\begin{bmatrix} y_{C_{tar}} & y_{C_{C_2H_4}} & y_{C_{CH_4}} & y_{C_{CO}} & y_{C_{CO_2}} & 0 & 0 \\ y_{O_{tar}} & 0 & 0 & y_{O_{CO}} & y_{O_{CO_2}} & y_{O_{H_2O}} & 0 \\ y_{H_{tar}} & y_{H_{C_2H_4}} & y_{H_{CH_4}} & 0 & 0 & y_{H_{H_2O}} & y_{H_{H_2}} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{y_{H_{2F}}}{y_{CO_F}} & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0,146 & 0 & 0 & 0 \\ PCI_G & PCI_{C_2H_4} & PCI_{CH_4} & PCI_{CO} & 0 & PCI_G & PCI_{H_2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} y_{tar_F} \\ y_{C_2H_{4F}} \\ y_{CH_{4F}} \\ y_{CO_F} \\ y_{CO_{2F}} \\ y_{H_2O_F} \\ y_{H_{2F}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{C_F} - (y_{C_{ch}} \times y_{ch_F}) \\ y_{O_F} - (y_{O_{ch}} \times y_{ch_F}) \\ y_{H_F} - (y_{H_{ch}} \times y_{ch_F}) \\ 0 \\ 2,18 \times 10^{-4} \\ \left(\sum_j y_{j_F} - y_{char_F} \times \sum_j y_{j_{char}} \right) \times PCI_G \\ y_{H_{2F}} \end{bmatrix}$$

Assim, usando os dados descritos anteriormente, sabendo que o rendimento previsto de carbonizado para a biomassa escolhida à temperatura de operação é de 0,1944 e que os valores das percentagens mássicas de cada tipo de átomo são constantes em cada molécula e os valores de PCI também o são obtém-se:

$$\begin{bmatrix} 0,4862 & 0,8571 & 0,7487 & 0,4288 & 0,2729 & 0 & 0 \\ 0,4131 & 0 & 0 & 0,5712 & 0,7271 & 0,8881 & 0 \\ 0,0617 & 0,1429 & 0,2513 & 0 & 0 & 0,1119 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -0,0070 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0,146 & 0 & 0 & 0 \\ 6,12 & 47,16 & 50,02 & 10,11 & 0 & 6,12 & 119,96 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} y_{tar_F} \\ y_{C_2H_{4F}} \\ y_{CH_{4F}} \\ y_{CO_F} \\ y_{CO_{2F}} \\ y_{H_2O_F} \\ y_{H_{2F}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,4265 - (0,8173 \times 0,1944) \\ 0,5189 - (0,1471 \times 0,1944) \\ 0,0546 - (0,0260 \times 0,1944) \\ 0 \\ 2,18 \times 10^{-4} \\ ((0,4265 + 0,0546 + 0,5164) - 0,1943 \times (0,8173 + 0,1471 + 0,0260)) \times 6,12 \\ 0,0004 \end{bmatrix}$$

Anexo A.2- Cálculos para a Determinação da Hidrodinâmica do Reator

Cálculo da velocidade mínima de fluidização da biomassa

Para as partículas de biomassa, utilizam-se os seguintes dados:

- $d_p = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$
- $\rho_p = 262,5 \text{ kg/m}^3$
- $\Phi = 0,5$
- $\epsilon_{mf} = 0,42$

Usando as equações 4.5 e 4.6, obtém-se:

$$\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g \times d_p^3}{\mu^2} = 150 \times \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\Phi^2 \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf} + 1,75 \times \frac{1}{\Phi \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf}^2$$
$$\frac{0,4372 \times (262,5 - 0,4372) \times 9,81 \times 0,001^3}{(3,42 \times 10^{-5})^2} =$$
$$150 \times \frac{(1 - 0,42)}{0,50^2 \times 0,42^3} \times \frac{262,5 \times u_{mf} \times 0,001}{3,42 \times 10^{-5}} + 1,75 \times \frac{1}{0,5 \times 0,42^3} \times \left(\frac{262,5 \times u_{mf} \times 0,001}{3,42 \times 10^{-5}} \right)^2$$
$$u_{mf} = 0,0159 \text{ m/s}$$

Cálculo da velocidade mínima de fluidização do inerte

Para as partículas de areia, utilizam-se os seguintes dados:

- $d_p = 0,5 \times 10^{-3} \text{ m}$
- $\rho_p = 2600 \text{ kg/m}^3$
- $\Phi = 1$
- $\epsilon_{mf} = 0,42$

Usando as equações 4.5 e 4.6, obtém-se:

$$\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g \times d_p^3}{\mu^2} = 150 \times \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\Phi^2 \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf} + 1,75 \times \frac{1}{\Phi \times \epsilon_{mf}^3} \times \text{Re}_{mf}^2$$
$$\frac{0,4372 \times (2600 - 0,4372) \times 9,81 \times 0,0005^3}{(3,42 \times 10^{-5})^2} =$$
$$150 \times \frac{(1 - 0,42)}{1^2 \times 0,42^3} \times \frac{262,5 \times u_{mf} \times 0,001}{3,42 \times 10^{-5}} + 1,75 \times \frac{1}{1 \times 0,42^3} \times \left(\frac{2600 \times u_{mf} \times 0,0005}{3,42 \times 10^{-5}} \right)^2$$
$$u_{mf} = 0,1558 \text{ m/s}$$

Cálculo da velocidade mínima de *slugging* do inerte:

Assumindo que:

- $\varepsilon_{mf}=0,42$
- $D_r=0,25$ m
- $m_{bio.}/m_{inerte.}= 0,907$
- Tempo de alimentação da biomassa = 1 h

e tendo em conta que a altura mínima de fluidização deve ter algum significado (deve ser da ordem de alguns centímetros). Logo:

$$\frac{0,1 \times 60 \times 1}{m_{inerte}} = 0,907$$

$$m_{inerte} = 6,6 \text{ kg}$$

$$6,6 = (1 - 0,42) \times 2600 \times \left(\pi \times \frac{0,25^2}{4} \right) \times H_{mf}$$

$$H_{mf} = 0,089 \text{ m} = 8,9 \text{ cm}$$

Agora já é possível calcular a velocidade mínima de *slugging* através da equação 4.8. Então:

$$u_{ms} = 0,1558 + 0,16 \times (1,34 \times 0,25^{0,175} - 0,089)^2 + 0,07 \times (9,81 \times 0,25)^{\frac{1}{2}} = 0,41 \text{ m/s}$$

Cálculo da velocidade terminal da biomassa:

$$d_p^* = d_p \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times \Phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \text{ com } 0,5 < \Phi_s < 1$$

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$d_p^* = 0,001 \times \left[\frac{0,4372 \times (262,5 - 0,4372) \times 9,81}{(3,42 \times 10^{-5})^2} \right]^{\frac{1}{3}} = 9,88$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(9,88)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,5}{(9,88)^{0,5}} \right]^{-1} = 1,54$$

$$1,54 = v_t \times \left[\frac{0,4372^2}{3,42 \times 10^{-5} \times (262,5 - 0,4372) \times 9,81} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$v_t = 1,19 \text{ m/s}$$

Cálculo da velocidade terminal do inerte:

$$d_p^* = d_p \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times \Phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \text{ com } 0,5 < \Phi_s < 1$$

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$d_p^* = 0,0005 \times \left[\frac{0,4372 \times (2600 - 0,4372) \times 9,81}{(3,42 \times 10^{-5})^2} \right]^{\frac{1}{3}} = 10,61$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(10,61)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 1}{(10,61)^{0,5}} \right]^{-1} = 2,93$$

$$2,93 = v_t \times \left[\frac{0,4372^2}{3,42 \times 10^{-5} \times (2600 - 0,4372) \times 9,81} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$v_t = 4,86 \text{ m/s}$$

A velocidade média a utilizar para o azoto é de 0,3 m/s tendo em conta os valores obtidos anteriormente e aos limites impostos.

Anexo A.3- Cálculos para a Determinação da Configuração do Distribuidor de Prato Perfurado, TDH (C) e TDH (F)

Cálculo da configuração do distribuidor:

Utilizando os dados já calculados e usando o valor intermédio entre 0,2 e 0,4, ou seja, 0,3 obtém-se:

$$\Delta p_b = \frac{H \times A \times (1 - \epsilon) \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{A}$$

$$\Delta p_{\text{dist.}} = (0,2 \text{ a } 0,4) \times \Delta p_b$$

$$\Delta p_{\text{dist.}} = 0,3 \times 0,089 \times (1 - 0,42) \times (2600 - 1,1542) \times 9,81 = 396 \text{ Pa}$$

Em seguida, calcula-se o número de Reynolds para o gás a montante do distribuidor, usando a equação 4.5, sendo a densidade calculada à temperatura ambiente 20°C.

$$Re = \frac{\rho_f \times u \times D}{\mu} = \frac{1,1542 \times 0,3 \times 0,25}{3,42 \times 10^{-5}} = 2534$$

De acordo com o número de Reynolds obtido é possível, através de uma interpolação determinar o coeficiente de orifício. A relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de orifício encontra-se expresso na tabela B.2.1 [32].

Pela tabela presente no anexo B.2.1 e usando uma interpolação, pode-se concluir que o coeficiente de orifício será de 0,605.

Em seguida, calculou-se a velocidade do gás através dos orifícios de acordo com as características do fluido, segundo a equação 5.9.

$$u_{\text{or}} = C_{d,\text{or}} \times \left(\frac{2 \times \Delta p_{\text{dist.}}}{\rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,604 \times \left(\frac{2 \times 396}{1,1542} \right)^{\frac{1}{2}} = 15,8 \text{ m/s}$$

Por fim determinou-se o número de orifícios do distribuidor através da equação 5.10 e sabendo que cada orifício terá 2 mm de diâmetro, obtém-se:

$$u \times A_r = \frac{\pi}{4} \times d_{\text{or.}}^2 \times u_{\text{or.}} \times n_{\text{or.}} (=) 0,30 \times \left(\pi \times \frac{0,25^2}{4} \right) = \frac{\pi}{4} \times 0,002^2 \times 15,8 \times n_{\text{or.}}$$

$$n_{\text{or.}} = 296$$

Então o número de orifícios por unidade de área será de:

$$N_{or.} = \frac{n_{or.}}{A_r} = \frac{296}{\pi \times \left(\frac{0,25^2}{4}\right)} = 6026 \text{ m}^{-2}$$

Cálculo TDH (C):

Com os dados recolhidos já é possível calcular TDH (C), então e para a areia e assumindo que a altura do leito fixo é igual à altura mínima de fluidização, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{TDH (C)} &= 1200 \times H_{\text{fixo}} \times \text{Re}_p^{1,55} \times \text{Ar}^{-1,1} \\ &= 1200 \times 0,089 \times \left(\frac{0,4372 \times 0,3 \times 0,0005}{3,42 \times 10^{-5}}\right)^{1,55} \times \left(\frac{0,0005^3 \times 0,4372 \times (2600 - 0,4372) \times 9,81}{(3,42 \times 10^{-5})^2}\right)^{-1,1} \\ \text{TDH (C)} &= 0,122 \text{ m} \end{aligned}$$

Ou seja, as partículas de inerte podem atingir a altura dada pela soma da altura do leito com a altura encontrada por TDH (C) após o rebentamento das bolhas:

$$H_{\text{bolha}} = \text{TDH (C)} + H_{\text{mf}} = 0,089 + 0,122 = 0,211 \text{ m}$$

Cálculo TDH (F):

Em seguida pode-se calcular TDH (F):

$$\begin{aligned} \text{TDH (F)} &= 4,47 \times \left(\frac{0,54}{g^{0,2}} \times (u - u_{\text{mf}})^{0,4} \times (H_{\text{mf}} + 4 \times N^{-0,5})^{0,8}\right)^{0,5} \\ &= 4,47 \times \left(\frac{0,54}{9,81^{0,2}} \times (0,3 - 0,1558)^{0,4} \times (0,089 + 4 \times 6026^{-0,5})^{0,8}\right)^{0,5} = 0,810 \text{ m} \end{aligned}$$

Então a altura para a qual o caudal de sólidos a sair do reator se torna constante é dada pela soma da altura do leito, TDH (C) e TDH (F).

$$H_{\text{dilute}} = \text{TDH (C)} + H_{\text{mf}} + \text{TDH (F)} = 0,122 + 0,089 + 0,810 = 1,02 \text{ m}$$

Cálculo tempo de residência do gás:

Tendo em conta que a altura escolhida foi de 0,55 m e a velocidade foi de 0,3 m/s o tempo de residência é:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} = \frac{A_r \times h}{A_r \times v} = \frac{h}{v} = \frac{0,55}{0,3} = 1,83 \text{ s}$$

Anexo A.4- Cálculos para a Determinação da Potência Térmica Necessária ao Reator

Conversão de base total em base daf.

$$\%_{\text{daf}} = \frac{m_{\text{componente}}}{m_{\text{voláteis}} + m_{\text{carbonofixo}}}$$

Tabela A.4.1: Conversão de base total em base daf.

Análise Próxima	Base total	Base daf
Humidade	0,1024	0,1185
Voláteis	0,712	0,8242
Carbono Fixo	0,1519	0,1758
Cinzas	0,0337	0,0390

Cálculo do calor específico:

$$c_{p_{\text{bio}}} = \sum x_i \times c_{p_i} =$$

$$0,1185 \times 1 + 0,1758 \times (0,165 + 6,8 \times 10^{-4} \times T - 4,2 \times 10^{-7} \times T^2) + 0,1 \times (0,165 + 6,8 \times 10^{-4} \times T - 4,2 \times 10^{-7} \times T^2)$$

$$+ (0,8242 - 0,10) \times (0,71 + 6,1 \times 10^{-4} \times T) + 0,0390 \times (0,18 + 1,4 \times 10^{-4} \times T)$$

$$= -7,38 \times 10^{-8} \times T^2 + 0,00065 \times T + 0,70821$$

Cálculo do calor sensível:

$$q_s = \dot{m}_{\text{bio}} \times \int_{T_{\text{ref.}}}^{T_{\text{reação}}} c_{p_{\text{bio}}} . dT = \frac{100}{1000 \times 60} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} -7,38 \times 10^{-8} \times T^2 + 0,00065 \times T + 0,70821 . dT = 0,8175 \text{ kW}$$

Cálculo do calor de reação:

$$q_r = \dot{m}_{\text{bio}} \times (553 - 3142 \times \eta_{\text{ch.}}) = \frac{100}{1000 \times 60} \times (553 - 3142 \times 0,1943) = -0,095 \text{ kW}$$

Cálculo da potência térmica necessária à pirólise:

$$Q_{\text{pirólise}} = q_s + q_r$$

$$Q_{\text{pirólise}} = 0,818 + (-0,095) = 0,723 \text{ kW}$$

Cálculo da potência térmica necessária para aquecer o azoto:

$$\dot{m}_f = \rho_f \times v_f \times A_r$$

$$\dot{m}_f = 0,4372 \times 0,30 \times \left(\pi \times \frac{0,25^2}{4} \right) = 6,44 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$$

$$Q_f = \dot{m}_f \times \bar{c}_{p_f} \times (T_{\text{reac.}} - T_{\text{ext.}})$$

$$\bar{c}_{p_f} = 7,159 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \times \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \times \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g}} = 1,069 \frac{\text{J}}{\text{g.K}} = 1,069 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

$$Q_f = 6,44 \times 10^{-3} \times 1,069 \times (500 - 25) = 3,27 \text{ kW}$$

Cálculo da temperatura da parede externa:

$$Q_{\text{condução}} = Q_{\text{convecção}} + Q_{\text{radiação}}$$

$$\frac{T_{pi} - T_{pe}}{\frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_{1-2} \times 2\pi \times h} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_{2-3} \times 2\pi \times h}} = h_{\text{conv.}} \times 2\pi \times r_{\text{ext}+1+2} \times L \times (T_{pe} - T_{\infty}) + \epsilon_q \times \sigma \times 2\pi \times r_{\text{ext}+1+2} \times L \times (T_{pe}^4 - T_{\text{ext}}^4)$$

Como se pode constatar pela equação anterior existe um parâmetro que depende da temperatura da parede externa, $h_{\text{conv.}}$, por isso, será necessário utilizar um método iterativo para determinar a temperatura da parede e conhecer as propriedades dos materiais utilizados. Assim, assume-se para a primeira iteração:

- $\Delta x_{1-2} = 0,08 \text{ m}$
- $k_{1-2} = 0,72 \text{ W/m.K}$
- $\Delta x_{2-3} = 0,05 \text{ m}$
- $k_{2-3} = 0,046 \text{ W/m.K}$
- $T_{pe} = 100 \text{ °C}$

Cálculo do coeficiente pelicular de transferência de calor:

Sabendo que $\Delta T = 100 - 20 = 80 \text{ °C}$ e que $\bar{T} = 60 \text{ °C}$ e usando as tabelas B.3.2 e B.3.3, tem-se:

$$\frac{h_{\text{conv.}} \times L_{\text{exp.}}}{k} = a \left[\left(\frac{L_{\text{exp.}}^3 \times \rho^2 \times g \times \beta \times \Delta T}{\mu^2} \right) \times \left(\frac{c_p \times \mu}{k} \right) \right]^m = a \times [Gr \times Pr]^m$$

$$\frac{h_{\text{conv.}} \times 0,55}{0,02860} = 0,59 \left[(0,55^3 \times 8,35 \times 10^7 \times (100 - 20)) \times 0,703 \right]^{\frac{1}{4}}$$

$$h = 5,13 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$

Logo:

$$Q_{\text{condução}} = Q_{\text{convecção}} + Q_{\text{radiação}}$$

$$\frac{T_{pi} - T_{pe}}{\frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_{1-2} \times 2\pi \times L} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_{2-3} \times 2\pi \times L}} = h_{\text{conv.}} \times 2\pi \times r_{\text{ext}+1+2} \times L \times (T_{pe} - T_{ar}) + \epsilon_q \times \sigma \times 2\pi \times r_{\text{ext}+1+2} \times L \times (T_{pe}^4 - T_{ar}^4)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(500 + 273,15) - (100 + 273,15)}{\ln\left(\frac{(0,125 + 0,08)}{0,125}\right) + \ln\left(\frac{(0,125 + 0,08 + 0,05)}{(0,125 + 0,08)}\right)} = \\
& \frac{0,72 \times 2\pi \times 0,55}{0,046 \times 2\pi \times 0,55} + \\
& 5,13 \times 2\pi \times (0,125 + 0,08 + 0,05) \times 0,55 \times ((100 + 273,15) - (20 + 273,15)) + \\
& 0,05 \times 5,67 \times 10^{-8} \times 2\pi \times (0,125 + 0,08 + 0,05) \times 0,55 \times ((100 + 273,15)^4 - (20 + 273,15)^4) \\
& 254,5 = 361,6 + 30
\end{aligned}$$

Com as considerações efetuadas, o calor calculado que é transferido do reator para os isolantes por condução é superior ao que sai por convecção e radiação para o exterior, logo a temperatura escolhida foi mal arbitrada. Após várias iterações o valor encontrado foi de 351,8 K ou 78,7°C.

Cálculo do calor perdido por convecção no reator:

Sabendo que $\Delta T = 78,7 - 20 = 58,7$ °C e que $\bar{T} = 49,3$ °C e usando as tabelas B.3.2 e B.3.3, tem-se:

$$\frac{h_{\text{conv.}} \times L_{\text{exp.}}}{k} = a \left[\left(\frac{L_{\text{exp.}}^3 \times \rho^2 \times g \times \beta \times \Delta T}{\mu^2} \right) \times \left(\frac{c_p \times \mu}{k} \right) \right]^m = a \times [Gr \times Pr]^m$$

$$\frac{h_{\text{conv.}} \times 0,55}{0,02785} = 0,59 \left[(0,55^3 \times 9,47 \times 10^8 \times 58,7) \times 0,705 \right]^{\frac{1}{4}}$$

$$h = 4,80 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\text{conv.}} &= h_{\text{conv.}} \times A_{\text{lat}} \times (T_{\text{reac}} - T_{\text{ext.}}) = h \times (\pi \times D_{\text{ext}} \times L_{\text{exp}}) \times (T_{\text{pe}} - T_{\text{ar}}) \\
&= 4,80 \times \pi \times (2 \times (0,125 + 0,08 + 0,05)) \times 0,55 \times (78,7 - 20) = 248 \text{ W} = 0,248 \text{ kW}
\end{aligned}$$

Cálculo do calor perdido por radiação no reator:

Assumindo que o reator será de alumínio polido, tem-se:

$$\begin{aligned}
Q_{\text{rad.}} &= \varepsilon_q \times \sigma \times A_{\text{lat}} \times (T_{\text{pe}}^4 - T_{\text{ar}}^4) \\
&= \varepsilon_q \times \sigma \times (\pi \times D_r \times h_r) \times (T_{\text{pe}}^4 - T_{\text{ar}}^4) \\
&= 0,05 \times 5,67 \times 10^{-8} \times \pi \times (2 \times (0,125 + 0,08 + 0,05)) \times 0,55 \times ((78,7 + 273,15)^4 - (20 + 273,15)^4) = \\
&= 20 \text{ W} = 0,02 \text{ kW}
\end{aligned}$$

Cálculo do calor total necessário ao reator:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{pirólise}} + Q_f + Q_{\text{conv.}} + Q_{\text{rad.}} = 0,723 + 3,27 + 0,25 + 0,02 = 4,26 \text{ kW}$$

Anexo A.5- Cálculos para a Determinação das Dimensões do Ciclone

Cálculo do caudal volumétrico de admissão:

$$\dot{V} = v \times A_c$$

$$\dot{V} = 0,30 \times \left(\pi \times \frac{0,25^2}{4} \right) = 0,015 \text{ m}^3$$

Cálculo do diâmetro do ciclone

$$\dot{V} = 1,524 \times D_c^2$$

$$0,015 = 1,524 \times D_c^2$$

$$D_c = 0,098 \text{ m}$$

Cálculo das restantes dimensões do ciclone:

Tabela A.5.1: Dimensões do ciclone

Dimensão	D _c	A _c	I	S	D _e	L _c	Z _c	B _c
Comprimento (m)	0,098	0,049	0,020	0,049	0,049	0,147	0,246	0,025

Cálculo da velocidade média na admissão:

$$V_c = \frac{\dot{V}}{B_c \times A_c}$$

$$V_c = \frac{0,015}{0,025 \times 0,049} = 12,2 \text{ m/s}$$

Cálculo da viscosidade ponderada:

$$\bar{\mu}_{\text{gases}} = \sum y_i \times \mu_i$$

Tabela A.5.2: Cálculo da viscosidade ponderada

	Caudal Mássico (kg/s)	% (m/m)	μ [Pa.s] (500°C)	μ Ponderada
N ₂	0,0064	82,49%	$3,42 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-5}$
Fase Orgânica	0,0006	8,19%	$2,25 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-5}$
C ₂ H ₄	$1,51 \times 10^{-5}$	0,19%	$2,30 \times 10^{-5}$	$4,46 \times 10^{-8}$
CH ₄	$1,21 \times 10^{-5}$	0,16%	$2,33 \times 10^{-5}$	$3,62 \times 10^{-8}$
CO	0,0001	1,10%	$3,35 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-7}$
CO ₂	0,0003	3,59%	$3,28 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-6}$
H ₂ O	0,0003	4,27%	$2,69 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-6}$
H ₂	$5,95 \times 10^{-7}$	0,01%	$1,68 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-9}$
Total	0,0078			$4,94 \times 10^{-5}$

Cálculo do diâmetro mínimo de separação:

Assumindo que o número de espiras que a partícula sofre dentro do ciclone é de 5 e os valores de densidade de pós de carvão se encontram no anexo B.4, pode-se calcular o diâmetro mínimo de separação:

$$d_{100} = \sqrt{\frac{9 \times \mu \times B_c}{\pi \times N_e \times V_c \times \rho_p}}$$

$$d_{100} = \sqrt{\frac{9 \times 4,94 \times 10^{-5} \times 0,025}{\pi \times 5 \times 12,2 \times 384}} = 1,21 \times 10^{-5} \text{ m} = 12,19 \text{ } \mu\text{m}$$

Cálculo do raio do ciclone:

$$R_c = \sqrt{\frac{2 \times \dot{V}}{V_c}}$$

$$R_c = \sqrt{\frac{2 \times 0,015}{12,2}} = 0,049 \text{ m}$$

Cálculo do diâmetro das partículas de carbonizado:

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times \Phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \text{ com } 0,5 < \Phi_s < 1$$

$$d_p^* = d_p \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Tabela A.5.3: Cálculo da densidade ponderada

	Caudal Mássico (kg/s)	% (m/m)	ρ (kg/m ³) (500°C)	ρ Ponderado
N ₂	0,0064	82,49%	0,4372	0,3607
Tar	0,0006	8,19%	2,396	0,1962
C ₂ H ₄	1,51×10 ⁻⁵	0,19%	0,4740	0,0009
CH ₄	1,21×10 ⁻⁵	0,16%	0,2529	0,0004
CO	0,0001	1,10%	0,4360	0,0048
CO ₂	0,0003	3,59%	0,6852	0,0246
H ₂ O	0,0003	4,27%	0,2842	0,0121
H ₂	5,95×10 ⁻⁷	0,01%	0,0315	2,40×10 ⁻⁶
Total	0,0078			0,5998

$$v_t^* = 0,3 \times \left[\frac{0,5998^2}{4,94 \times 10^{-5} \times (384 - 0,5998) \times 9,81} \right]^{\frac{1}{3}} = 0,37$$

$$0,37 = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,66}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}$$

$$d_p^* = 3,01$$

$$3,01 = d_p \times \left[\frac{0,5998 \times (384 - 0,5998) \times 9,81}{(4,92 \times 10^{-5})^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$d_p = 3,09 \times 10^{-4} \text{ m} = 309 \text{ } \mu\text{m}$$

Cálculo do diâmetro das partículas de areia:

$$v_t^* = 0,3 \times \left[\frac{0,5998^2}{4,94 \times 10^{-5} \times (2600 - 0,5998) \times 9,81} \right]^{\frac{1}{3}} = 0,198$$

$$0,198 = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 1}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}$$

$$d_p^* = 1,97$$

$$1,97 = d_p \times \left[\frac{0,5998 \times (2600 - 0,5998) \times 9,81}{(4,94 \times 10^{-5})^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$d_p = 1,07 \times 10^{-4} \text{ m} = 107 \text{ } \mu\text{m}$$

Anexo A.6- Cálculos para a Determinação do Caudal Mássico de Gás a Alimentar à Tremonha

Aplicando a equação 5.20 ao caso abordado e assumindo que o diâmetro da tremonha será de 0,01 m, temos:

$$m_{\text{gás}} = \rho_{\text{bio}} \times \frac{\pi}{4} \times D_h^2 \times \sqrt{\frac{D_h \times g}{2 \times (1 + 1,0) \times \tan \theta}}$$

$$m_{\text{gás}} = 262,5 \times \frac{\pi}{4} \times 0,01^2 \times \sqrt{\frac{0,01 \times 9,81}{2 \times (1 + 1,0) \times \tan 30^\circ}} = 0,0042 \text{ kg/s}$$

Anexo A.7- Cálculos para a Determinação do Comprimento do Condensador de Duplo Tubo

Assumindo que:

- $T_{\text{qe}} = 500^\circ\text{C}$
- $T_{\text{qs}} = 40^\circ\text{C}$
- $T_{\text{fe}} = 5^\circ\text{C}$
- $T_{\text{fs}} = 60^\circ\text{C}$
- $c_{p,\text{vapor tar}} = 0,80 \text{ kcal/kg.}^\circ\text{C} = 3,344 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$ [75]

Os caudais mássicos de cada componente presente na fase gasosa encontram-se na tabela A.7.1. Os resultados obtidos encontram-se na tabela A.7.2

Tabela A.7.1: Caudal mássico de cada componente da fase gasosa

	N ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	Tar	H ₂	Total
Caudal Mássico (ṁ) [kg/s]	6,4×10 ⁻³	2,8×10 ⁻⁴	8,6×10 ⁻⁵	3,3×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁵	1,5×10 ⁻⁵	6,4×10 ⁻⁴	6,0×10 ⁻⁷	7,8×10 ⁻³

As propriedades físicas dos diferentes componentes foram calculadas usando as capacidades caloríficas molares que se encontram no anexo B.5. Este processo baseia-se nas equações 4.40 e 4.41.

Tabela A.7.2: Entalpia específica de gases

Propriedade	N ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	Tar	H ₂
Entalpia Específica entre 500° e 40°C (h) [kJ/kg]	492,3	471,8	497,3	915,0	1404,5	1082,8	1538,2	6641,6

Cálculo do caudal de água necessário

$$Q_q = \dot{m}_g c_{p_{gq}} (T_{qe} - T_{qs})$$

$$Q_q = 6,4 \times 10^{-4} \times 3,344 \times (500 - 40) + 1,5 \times 10^{-5} \times 1082,8 + 1,2 \times 10^{-5} \times 1404,5 + 8,6 \times 10^{-5} \times 497,3 + 2,8 \times 10^{-4} \times 471,8 + 3,3 \times 10^{-4} \times 915,3 + 6,0 \times 10^{-7} \times 6641,6 + 6,4 \times 10^{-3} \times 492,3 = 4,67 \text{ kW}$$

Com os dados disponíveis já é possível calcular-se o caudal de água necessário para a condensação do bio-óleo, conhecendo as propriedades físicas da água à temperatura média. Esses dados encontram-se na tabela A.7.3.

Tabela A.7.3: Propriedades físicas da água [64]

Propriedade (T = 32,5°C)	H ₂ O
Massa Volúmica (ρ) [kg/m ³]	997,21
Condutividade Térmica (k) [W/m.K]	0,619
Viscosidade Dinâmica (μ) [Pa.s]	$7,68 \times 10^{-4}$
Capacidade calorífica (c_p) [kJ/ kg.K]	4,181

$$Q_f = \dot{m}_f c_{p_f} (T_{fs} - T_{fe})$$

$$4,67 = \dot{m}_f \times 4,181 \times (60 - 5)$$

$$\dot{m}_f = 0,020 \text{ kg/s}$$

Cálculo da área de transferência de calor

Sabendo que $F = 1$, visto ocorrer uma mudança de fase e assumindo um valor de coeficiente global de transferência de calor de $105 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$ (o fluido quente é um gás a baixa pressão e o fluido frio é água fria tratada - valor proveniente da figura B.5.3), tem-se:

$$Q = UA\Delta T_{lm} F$$

$$Q = U \times A \times \frac{(T_{qs} - T_{fe}) - (T_{qe} - T_{fs})}{\ln\left(\frac{T_{qs} - T_{fe}}{T_{qe} - T_{fs}}\right)} \times F$$

$$4,67 = 105 \times A \times \frac{(40 - 60) - (500 - 5)}{\ln\left(\frac{40 - 60}{500 - 5}\right)} \times 1$$

$$A = 0,278 \text{ m}^2$$

Anexo B- Propriedades Físicas

B.1: Tabelas a Utilizar para o Balanço de Massa

Formula	Fuel	MW (kg/kmol)	\bar{h}_f° (kJ/kmol)	\bar{g}_f° (kJ/kmol)	S° (kJ/kmol-K)	HHV [†] (kJ/kg)	LHV [†] (kJ/kg)	Boiling pt. (°C)	h_{fg} (kJ/kg)	T_{ad}^\dagger (K)	ρ_{liq}^* (kg/m ³)
CH ₄	Methane	16.043	-74,831	-50,794	186.188	55,528	50,016	-164	509	2,226	300
C ₂ H ₂	Acetylene	26.038	226,748	209,200	200.819	49,923	48,225	-84	—	2,539	—
C ₂ H ₄	Ethene	28.054	52,283	68,124	219.827	50,313	47,161	-103.7	—	2,369	—
C ₂ H ₆	Ethane	30.069	-84,667	-32,886	229.492	51,901	47,489	-88.6	488	2,259	370
C ₃ H ₆	Propene	42.080	20,414	62,718	266.939	48,936	45,784	-47.4	437	2,334	514
C ₃ H ₈	Propane	44.096	-103,847	-23,489	269.910	50,368	46,357	-42.1	425	2,267	500
C ₄ H ₈	1-Butene	56.107	1,172	72,036	307.440	48,471	45,319	-63	391	2,322	595
C ₄ H ₁₀	n-Butane	58.123	-124,733	-15,707	310.034	49,546	45,742	-0.5	386	2,270	579
C ₅ H ₁₀	1-Pentene	70.134	-20,920	78,605	347.607	48,152	45,000	30	358	2,314	641
C ₅ H ₁₂	n-Pentane	72.150	-146,440	-8,201	348.402	49,032	45,355	36.1	358	2,272	626
C ₆ H ₆	Benzene	78.113	82,927	129,658	269.199	42,277	40,579	80.1	393	2,342	879
C ₆ H ₁₂	1-Hexene	84.161	-41,673	87,027	385.974	47,955	44,803	63.4	335	2,308	673
C ₆ H ₁₄	n-Hexane	86.177	-167,193	209	386.811	48,696	45,105	69	335	2,273	659
C ₇ H ₁₄	1-Heptene	98.188	-62,132	95,563	424.383	47,817	44,665	93.6	—	2,305	—
C ₇ H ₁₆	n-Heptane	100.203	-187,820	8,745	425.262	48,456	44,926	98.4	316	2,274	684
C ₈ H ₁₆	1-Octene	112.214	-82,927	104,140	462.792	47,712	44,560	121.3	—	2,302	—
C ₈ H ₁₈	n-Octane	114.230	-208,447	17,322	463.671	48,275	44,791	125.7	300	2,275	703
C ₉ H ₁₈	1-Nonene	126.241	-103,512	112,717	501.243	47,631	44,478	—	—	2,300	—
C ₉ H ₂₀	n-Nonane	128.257	-229,032	25,857	502.080	48,134	44,686	150.8	295	2,276	718
C ₁₀ H ₂₀	1-Decene	140.268	-124,139	121,294	539.652	47,565	44,413	170.6	—	2,298	—
C ₁₀ H ₂₂	n-Decane	142.284	-249,659	34,434	540.531	48,020	44,602	174.1	277	2,277	730
C ₁₁ H ₂₂	1-Undecene	154.295	-144,766	129,830	578.061	47,512	44,360	—	—	2,296	—
C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane	156.311	-270,286	43,012	578.940	47,926	44,532	195.9	265	2,277	740

TABLE 2.2

Typical Heating Value of Some Gaseous Fuels

Fuel	HHV		LHV	
	(MJ/m ³)*	MJ/kg	(MJ/m ³)*	MJ/kg
Hydrogen (H ₂)	11.7	142.2	9.9	121.2
Carbon monoxide (CO)	11.6	10.1	11.6	10.1
Methane (CH ₄)	36.4	55.5	32.8	50.0
Ethane (C ₂ H ₆)	63.8	51.9	58.4	47.8
Propane (C ₃ H ₈)	90.8	50.4	83.6	46.4
Butane (C ₄ H ₁₀)	117	49.5	108	45.8
Ethylene (C ₂ H ₄)	57.7	50.3	54.1	47.2
Acetylene (C ₂ H ₂)	53.2	49.9	51.4	48.2
Propylene (C ₃ H ₆)	84.2	48.9	78.8	45.8
Natural gas (typical)	38.3	53.5	34.6	48.3
Coal producer gas (typical)	5.2	5.3	4.3	4.4
Wood producer gas (typical)	4.8	5.1	4.0	4.2

* At 1 atm, 25°C

Figura B.1.1: Tabelas com valores de PCI [57].

B.2: Tabelas a Utilizar para o Cálculo da Configuração do Distribuidor de Pratos Perfurados

Tabela B.2.1: Relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de orifício [32]

Re	100	300	500	1000	2000	>3000
$C_{d,or}$	0,68	0,70	0,68	0,64	0,61	0,60

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg·K)	$\mu \cdot 10^7$ (N·s/m ²)	$\nu \cdot 10^6$ (m ² /s)	$k \cdot 10^3$ (W/m·K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m ² /s)	Pr
Nitrogen (N ₂), $M = 28.01$ kg/kmol							
100	3.4388	1.070	68.8	2.00	9.58	2.60	0.768
150	2.2594	1.050	100.6	4.45	13.9	5.86	0.759
200	1.6883	1.043	129.2	7.65	18.3	10.4	0.736
250	1.3488	1.042	154.9	11.48	22.2	15.8	0.727
300	1.1233	1.041	178.2	15.86	25.9	22.1	0.716
350	0.9625	1.042	200.0	20.78	29.3	29.2	0.711
400	0.8425	1.045	220.4	26.16	32.7	37.1	0.704
450	0.7485	1.050	239.6	32.01	35.8	45.6	0.703
500	0.6739	1.056	257.7	38.24	38.9	54.7	0.700
550	0.6124	1.065	274.7	44.86	41.7	63.9	0.702
600	0.5615	1.075	290.8	51.79	44.6	73.9	0.701
700	0.4812	1.098	321.0	66.71	49.9	94.4	0.706
800	0.4211	1.122	349.1	82.90	54.8	116	0.715
900	0.3743	1.146	375.3	100.3	59.7	139	0.721
1000	0.3368	1.167	399.9	118.7	64.7	165	0.721
1100	0.3062	1.187	423.2	138.2	70.0	193	0.718
1200	0.2807	1.204	445.3	158.6	75.8	224	0.707
1300	0.2591	1.219	466.2	179.9	81.0	256	0.701

Figura B.2.1: Propriedades físicas do azoto à pressão atmosférica [59].

B.3: Tabelas a Utilizar para o Balanço de Energia

Tabela B.3.1: Parâmetros do modelo de Kirov [47].

Composto	Parâmetro
a ₁	1
b ₁	0
c ₁	0
d ₁	0
a ₂	0,165
b ₂	$6,8 \times 10^{-4}$
c ₂	$-4,2 \times 10^{-7}$
d ₂	0
a ₃	0,395
b ₃	$8,1 \times 10^{-4}$
c ₃	0
d ₃	0
a ₄	0,71
b ₄	$6,1 \times 10^{-4}$
c ₄	0
d ₄	0
a ₅	0,18
b ₅	$1,4 \times 10^{-4}$
c ₅	0
d ₅	0

As unidades são $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $\text{Btu}\cdot(\text{mol}\cdot\text{lb})^{-1}\cdot\text{R}^{-1}$

t	H ₂	N ₂	CO	Ar	O ₂	NO	H ₂ O	CO ₂	HCl	Cl ₂	CH ₄	SO ₂	C ₂ H ₄	SO ₃	C ₂ H ₆
25	6.894	6.961	6.965	6.972	7.017	7.134	8.024	8.884	6.96	8.12	8.55	9.34	10.45	12.11	12.63
100	6.924	6.972	6.983	6.996	7.083	7.144	8.084	9.251	6.97	8.24	8.98	9.85	11.35	12.84	13.76
200	6.957	6.996	7.017	7.021	7.181	7.224	8.177	9.701	6.98	8.37	9.62	10.25	12.53	13.74	15.27
300	6.970	7.036	7.070	7.073	7.293	7.252	8.215	10.168	7.00	8.48	10.29	10.62	13.65	14.54	16.72
400	6.982	7.089	7.136	7.132	7.406	7.301	8.409	10.462	7.02	8.55	10.97	10.94	14.67	15.22	18.11
500	6.995	7.159	7.210	7.225	7.515	7.389	8.539	10.776	7.06	8.61	11.65	11.22	15.60	15.82	19.39
600	7.011	7.229	7.289	7.299	7.616	7.470	8.678	11.053	7.10	8.66	12.27	11.45	16.45	16.33	20.58
700	7.032	7.298	7.365	7.374	7.706	7.549	8.816	11.363	7.15	8.70	12.90	11.66	17.22	16.77	21.68
800	7.060	7.369	7.443	7.447	7.792	7.630	8.963	11.53	7.21	8.73	13.48	11.84	17.95	17.17	22.72
900	7.076	7.443	7.521	7.520	7.874	7.708	9.109	11.74	7.27	8.77	14.04	12.01	18.63	17.52	23.69
1000	7.128	7.507	7.587	7.593	7.941	7.773	9.246	11.92	7.33	8.80	14.56	12.15	19.23	17.86	24.56
1100	7.169	7.574	7.653	7.660	8.009	7.839	9.389	12.10	7.39	8.82	15.04	12.28	19.81	18.17	25.40
1200	7.209	7.635	7.714	7.719	8.068	7.898	9.524	12.25	7.45	8.94	15.49	12.39	20.33	18.44	26.15
1300	7.252	7.692	7.772	7.778	8.123	7.952	9.66	12.39							
1400	7.288	7.738	7.818	7.824	8.166	7.994	9.77	12.50							
1500	7.326	7.786	7.866	7.873	8.203	8.039	9.89	12.69							
1600	7.386	7.844	7.922	7.929	8.269	8.092	9.95	12.75							
1700	7.421	7.879	7.958	7.965	8.305	8.124	10.13	12.70							
1800	7.467	7.924	8.001	8.010	8.349	8.164	10.24	12.94							
1900	7.505	7.957	8.033	8.043	8.383	8.192	10.34	13.01							
2000	7.548	7.994	8.069	8.081	8.423	8.225	10.43	13.10							
2100	7.588	8.028	8.101	8.115	8.460	8.255	10.52	13.17							
2200	7.624	8.054	8.127	8.144	8.491	8.277	10.61	13.24							

Figura B.3.1: Calor específico molar médio entre t°C e 25°C [62]

Geometria	Gr Pr	a	m
Placas ou cilindros verticais (L < 1 m)	$< 10^4$	1,36	1/5
	$10^4 - 10^9$	0,59	1/4
	$> 10^9$	0,13	1/3
Cilindros horizontais (Do < 0,20 m)	$< 10^{-5}$	0,49	0
	$10^{-5} - 10^{-3}$	0,71	1/25
	$10^{-3} - 1$	1,09	1/10
	$1 - 10^4$	1,09	1/5
	$10^4 - 10^9$	0,53	1/4
	$> 10^9$	0,13	1/3
Placas horizontais: com a superfície superior aquecida ou a superfície inferior arrefecida	$10^5 - 2 \times 10^7$	0,54	1/4
	$2 \times 10^7 - 3 \times 10^{10}$	0,14	1/3
Placas horizontais: com a superfície inferior aquecida ou a superfície superior arrefecida	$10^5 - 10^{11}$	0,58	1/5

Figura B.3.2: Valores das constantes a e m a usar no cálculo do coeficiente médio de transferência de calor em convecção natural [64].

T (°C)	T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg·K)	$\mu \times 10^3$ (Pa·s, or kg·m·s ⁻¹)	k (W/m·K)	N_{Pr}	$\beta \times 10^3$ (1/K)	$g\beta\rho^2/\mu^2$ (1/K·m ³)
-17.8	255.4	1.379	1.0048	1.62	0.02250	0.720	3.92	2.79×10^8
0	273.2	1.293	1.0048	1.72	0.02423	0.715	3.65	2.04×10^8
10.0	283.2	1.246	1.0048	1.78	0.02492	0.713	3.53	1.72×10^8
37.8	311.0	1.137	1.0048	1.90	0.02700	0.705	3.22	1.12×10^8
65.6	338.8	1.043	1.0090	2.03	0.02925	0.702	2.95	0.775×10^8
93.3	366.5	0.964	1.0090	2.15	0.03115	0.694	2.74	0.534×10^8
121.1	394.3	0.895	1.0132	2.27	0.03323	0.692	2.54	0.386×10^8
148.9	422.1	0.838	1.0174	2.37	0.03531	0.689	2.38	0.289×10^8
176.7	449.9	0.785	1.0216	2.50	0.03721	0.687	2.21	0.214×10^8
204.4	477.6	0.740	1.0258	2.60	0.03894	0.686	2.09	0.168×10^8
232.2	505.4	0.700	1.0300	2.71	0.04084	0.684	1.98	0.130×10^8
260.0	533.2	0.662	1.0341	2.80	0.04258	0.680	1.87	0.104×10^8

Figura B.3.3: Propriedades do ar a 1 atm [64]

Description/Composition		Emissivity, ϵ_a or ϵ_λ , at Various Temperatures (K)										
		100	200	300	400	600	800	1000	1200	1500	2000	2500
Aluminum												
Highly polished, film	(h)	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06						
Foil, bright	(h)	0.06	0.06	0.07								
Anodized	(h)			0.82	0.76							
Chromium												
Polished or plated	(n)	0.05	0.07	0.10	0.12	0.14						
Copper												
Highly polished	(h)			0.03	0.03	0.04	0.04	0.04				
Stably oxidized	(h)					0.50	0.58	0.80				
Gold												
Highly polished or film	(h)	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06				
Foil, bright	(h)	0.06	0.07	0.07								
Molybdenum												
Polished	(h)					0.06	0.08	0.10	0.12	0.15	0.21	0.26
Shot-blasted, rough	(h)					0.25	0.28	0.31	0.35	0.42		
Stably oxidized	(h)					0.80	0.82					
Nickel												
Polished	(h)					0.09	0.11	0.14	0.17			
Stably oxidized	(h)					0.40	0.49	0.57				
Platinum												
Polished	(h)						0.10	0.13	0.15	0.18		
Silver												
Polished	(h)			0.02	0.02	0.03	0.05	0.08				
Stainless steels												
Typical, polished	(n)			0.17	0.17	0.19	0.23	0.30				
Typical, cleaned	(n)			0.22	0.22	0.24	0.28	0.35				
Typical, lightly oxidized	(n)						0.33	0.40				
Typical, highly oxidized	(n)						0.67	0.70	0.76			
AISI 347, stably oxidized	(n)					0.87	0.88	0.89	0.90			
Tantalum												
Polished	(h)								0.11	0.17	0.23	0.28
Tungsten												
Polished	(h)							0.10	0.13	0.18	0.25	0.29

Figura B.3.4: Emissividades de diferentes materiais [59]

Description/Composition	Typical Properties at 300 K		
	Density, ρ (kg/m ³)	Thermal Conductivity, k (W/m · K)	Specific Heat, c_p (J/kg · K)
Blanket and Batt			
Glass fiber, paper faced	16	0.046	—
	28	0.038	—
	40	0.035	—
Glass fiber, coated; duct liner	32	0.038	835
Board and Slab			
Cellular glass	145	0.058	1000
Glass fiber, organic bonded	105	0.036	795
Polystyrene, expanded			
Extruded (R-12)	55	0.027	1210
Molded beads	16	0.040	1210
Mineral fiberboard; roofing material	265	0.049	—
Wood, shredded/cemented	350	0.087	1590
Cork	120	0.039	1800
Loose Fill			
Cork, granulated	160	0.045	—
Diatomaceous silica, coarse	350	0.069	—
Powder	400	0.091	—
Diatomaceous silica, fine powder	200	0.052	—
	275	0.061	—
Glass fiber, poured or blown	16	0.043	835
Vermiculite, flakes	80	0.068	835
	160	0.063	1000
Formed/Foamed-in-Place			
Mineral wool granules with asbestos/inorganic binders, sprayed	190	0.046	—
Polyvinyl acetate cork mastic; sprayed or troweled	—	0.100	—
Urethane, two-part mixture; rigid foam	70	0.026	1045
Reflective			
Aluminum foil separating fluffy glass mats; 10–12 layers, evacuated; for cryogenic applications (150 K)	40	0.00016	—
Aluminum foil and glass paper laminate; 75–150 layers; evacuated; for cryogenic application (150 K)	120	0.000017	—
Typical silica powder, evacuated	160	0.0017	—

Description/Composition	Typical Properties at 300 K		
	Density, ρ (kg/m ³)	Thermal Conductivity, k (W/m · K)	Specific Heat, c_p (J/kg · K)
Building Boards			
Asbestos-cement board	1920	0.58	—
Gypsum or plaster board	800	0.17	—
Plywood	545	0.12	1215
Sheathing, regular density	290	0.055	1300
Acoustic tile	290	0.058	1340
Hardboard, siding	640	0.094	1170
Hardboard, high density	1010	0.15	1380
Particle board, low density	590	0.078	1300
Particle board, high density	1000	0.170	1300
Woods			
Hardwoods (oak, maple)	720	0.16	1255
Softwoods (fir, pine)	510	0.12	1380
Masonry Materials			
Cement mortar	1860	0.72	780
Brick, common	1920	0.72	835
Brick, face	2083	1.3	—
Clay tile, hollow			
1 cell deep, 10 cm thick	—	0.52	—
3 cells deep, 30 cm thick	—	0.69	—
Concrete block, 3 oval cores			
Sand/gravel, 20 cm thick	—	1.0	—
Cinder aggregate, 20 cm thick	—	0.67	—
Concrete block, rectangular core			
2 cores, 20 cm thick, 16 kg	—	1.1	—
Same with filled cores	—	0.60	—
Plastering Materials			
Cement plaster, sand aggregate	1860	0.72	—
Gypsum plaster, sand aggregate	1680	0.22	1085
Gypsum plaster, vermiculite aggregate	720	0.25	—

Figura B.3.5: Condutividades térmicas de diferentes materiais [59]

B.4: Gráficos e Tabelas a Utilizar para o Cálculo do Ciclone

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg · K)	$\mu \cdot 10^7$ (N · s/m ²)	$\nu \cdot 10^6$ (m ² /s)	$k \cdot 10^3$ (W/m · K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m ² /s)	Pr
Carbon Dioxide (CO₂), $M = 44.01$ kg/kmol							
280	1.9022	0.830	140	7.36	15.20	9.63	0.765
300	1.7730	0.851	149	8.40	16.55	11.0	0.766
320	1.6609	0.872	156	9.39	18.05	12.5	0.754
340	1.5618	0.891	165	10.6	19.70	14.2	0.746
360	1.4743	0.908	173	11.7	21.2	15.8	0.741
380	1.3961	0.926	181	13.0	22.75	17.6	0.737
400	1.3257	0.942	190	14.3	24.3	19.5	0.737
450	1.1782	0.981	210	17.8	28.3	24.5	0.728
500	1.0594	1.02	231	21.8	32.5	30.1	0.725
550	0.9625	1.05	251	26.1	36.6	36.2	0.721
600	0.8826	1.08	270	30.6	40.7	42.7	0.717
650	0.8143	1.10	288	35.4	44.5	49.7	0.712
700	0.7564	1.13	305	40.3	48.1	56.3	0.717
750	0.7057	1.15	321	45.5	51.7	63.7	0.714
800	0.6614	1.17	337	51.0	55.1	71.2	0.716
Hydrogen (H₂), $M = 2.016$ kg/kmol							
100	0.24255	11.23	42.1	17.4	67.0	24.6	0.707
150	0.16156	12.60	56.0	34.7	101	49.6	0.699
200	0.12115	13.54	68.1	56.2	131	79.9	0.704
250	0.09693	14.06	78.9	81.4	157	115	0.707
300	0.08078	14.31	89.6	111	183	158	0.701
350	0.06924	14.43	98.8	143	204	204	0.700
400	0.06059	14.48	108.2	179	226	258	0.695
450	0.05386	14.50	117.2	218	247	316	0.689
500	0.04848	14.52	126.4	261	266	378	0.691
550	0.04407	14.53	134.3	305	285	445	0.685
600	0.04040	14.55	142.4	352	305	519	0.678
700	0.03463	14.61	157.8	456	342	676	0.675
800	0.03030	14.70	172.4	569	378	849	0.670
900	0.02694	14.83	186.5	692	412	1030	0.671
1000	0.02424	14.99	201.3	830	448	1230	0.673
1100	0.02204	15.17	213.0	966	488	1460	0.662
1200	0.02020	15.37	226.2	1120	528	1700	0.659
1300	0.01865	15.59	238.5	1279	568	1955	0.655
1400	0.01732	15.81	250.7	1447	610	2230	0.650
1500	0.01616	16.02	262.7	1626	655	2530	0.643
Carbon Monoxide (CO), $M = 28.01$ kg/kmol							
200	1.6888	1.045	127	7.52	17.0	9.63	0.781
220	1.5341	1.044	137	8.93	19.0	11.9	0.753
240	1.4055	1.043	147	10.5	20.6	14.1	0.744
260	1.2967	1.043	157	12.1	22.1	16.3	0.741
280	1.2038	1.042	166	13.8	23.6	18.8	0.733
300	1.1233	1.043	175	15.6	25.0	21.3	0.730
320	1.0529	1.043	184	17.5	26.3	23.9	0.730
340	0.9909	1.044	193	19.5	27.8	26.9	0.725
360	0.9357	1.045	202	21.6	29.1	29.8	0.725
380	0.8864	1.047	210	23.7	30.5	32.9	0.729
400	0.8421	1.049	218	25.9	31.8	36.0	0.719
450	0.7483	1.055	237	31.7	35.0	44.3	0.714
500	0.67352	1.065	254	37.7	38.1	53.1	0.710
550	0.61226	1.076	271	44.3	41.1	62.4	0.710
600	0.56126	1.088	286	51.0	44.0	72.1	0.707
650	0.51806	1.101	301	58.1	47.0	82.4	0.705
700	0.48102	1.114	315	65.5	50.0	93.3	0.702
750	0.44899	1.127	329	73.3	52.8	104	0.702
800	0.42095	1.140	343	81.5	55.5	116	0.705

Water Vapor (Steam), $M = 18.02 \text{ kg/kmol}$

380	0.5863	2.060	127.1	21.68	24.6	20.4	1.06
400	0.5542	2.014	134.4	24.25	26.1	23.4	1.04
450	0.4902	1.980	152.5	31.11	29.9	30.8	1.01
500	0.4405	1.985	170.4	38.68	33.9	38.8	0.998
550	0.4005	1.997	188.4	47.04	37.9	47.4	0.993
600	0.3652	2.026	206.7	56.60	42.2	57.0	0.993
650	0.3380	2.056	224.7	66.48	46.4	66.8	0.996
700	0.3140	2.085	242.6	77.26	50.5	77.1	1.00
750	0.2931	2.119	260.4	88.84	54.9	88.4	1.00
800	0.2739	2.152	278.6	101.7	59.2	100	1.01
850	0.2579	2.186	296.9	115.1	63.7	113	1.02

Figura B.4.1: Propriedades físicas de diferentes gases à pressão atmosférica [59]

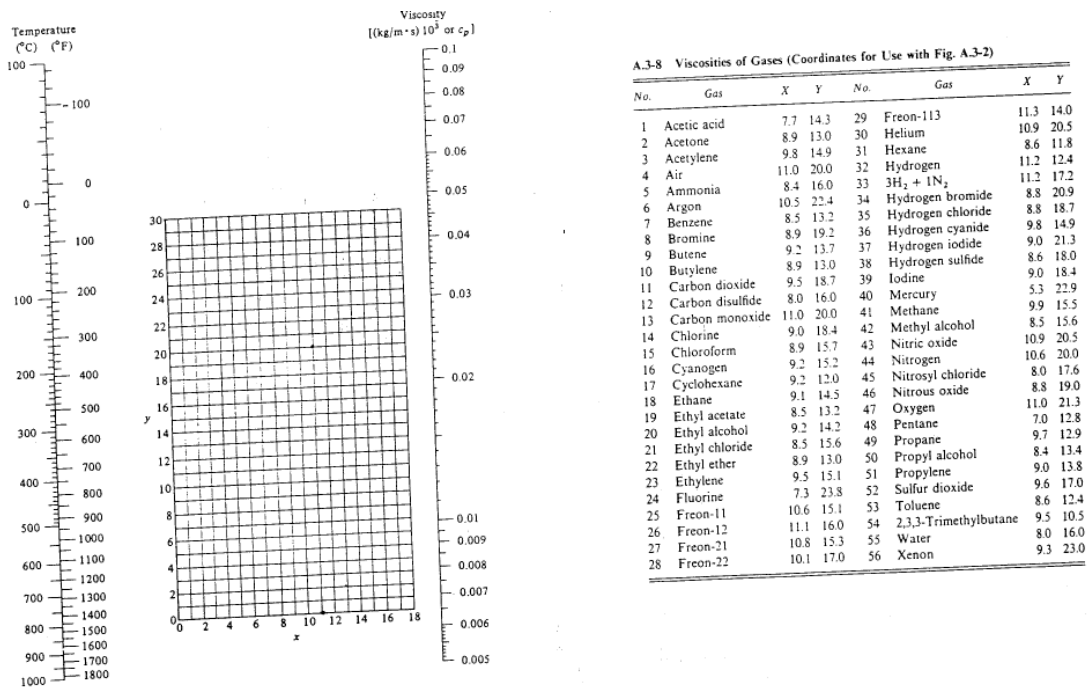


Figura B.4.2: Ábaco de determinação de viscosidades de gases [64].

Coal	
anthracite	0.63
bituminous	0.63*
natural dust	0.65
pulverized	0.73

Figura B.4.3: Valores de esfericidade típicos para o carvão [32].

Material	Lbs/cu.ft	Kgs/cu.m
Cane Seed	41	657
Carbon (Pelletised)	42	673
Carbon Activated	17	272
Carbon Black	35	561
Carbon Black (Beads)	19	304
Carbon Black (Pelletised)	22	352
Carbon Black Graphite	45	721
Carbon Crystallized	58	929
Carbon Dust	38	609
Carbon Granules	59	945
Casein	36	577
Caustic Soda	31	497
Cellulose Acetate	10	160
Cement	85	1362
Cement (Portland)	94	1506
Cement (Portland) Clinker	95	1522
Cement Dust	50	801
Ceramic Compound	85	1362
Cereal Mix	43	689
Charcoal (Powder)	24	384

Figura B.4.4: Densidade do carbonizado. Adaptado de [76]

B.5: Gráficos e Tabelas a Utilizar para o Cálculo do Condensador de Duplo Tubo

		a	b × 10 ³	c × 10 ³	d × 10 ³	Intervalo de Temperatura °K	Máx. %	Erro Médio %
Hidrocarbonetos parafínicos								
Metano	CH ₄	4,750	1,200	0,3030	-2,630	273-1500	1,33	0,57
Etano	C ₂ H ₆	1,648	4,124	-1,530	1,740	273-1500	0,83	0,28
Propano	C ₃ H ₈	-0,966	7,279	-3,755	7,580	273-1500	0,40	0,12
Butano-n	C ₄ H ₁₀	0,945	8,873	-4,380	8,360	273-1500	0,54	0,24
Isobutano	C ₄ H ₁₀	-1,890	9,936	-5,495	11,92	273-1500	0,25	0,13
Pentano-n	C ₅ H ₁₂	1,618	10,85	-5,365	10,10	273-1500	0,56	0,21
Hexano-n	C ₆ H ₁₄	1,657	13,19	-6,844	13,78	273-1500	0,72	0,20
Hidrocarbonetos monooleifínicos								
Etileno	C ₂ H ₄	0,944	3,735	-1,993	4,220	273-1500	0,54	0,13
Propileno	C ₃ H ₆	0,753	5,691	-2,910	5,880	273-1500	0,73	0,17
Buteno-1	C ₄ H ₈	-0,240	8,650	-5,110	12,07	273-1500	0,25	0,18
Isobuteno	C ₄ H ₈	1,650	7,702	-3,981	8,020	273-1500	0,11	0,06
cis-2-Buteno	C ₄ H ₈	-1,778	8,078	-4,074	7,890	273-1500	0,78	0,14
trans-2-Buteno	C ₄ H ₈	2,340	7,220	-3,403	6,070	273-1500	0,54	0,12
Hidrocarbonetos cicloparafínicos								
Ciclo-pentano	C ₅ H ₁₀	-12,957	13,087	-7,447	16,41	273-1500	1,00	0,25
Metil-ciclo-pentano	C ₅ H ₁₂	-12,114	15,380	-8,915	20,03	273-1500	0,86	0,23
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	-15,935	16,454	-9,203	19,27	273-1500	1,57	0,37
Metil-ciclo-hexano	C ₆ H ₁₄	-15,070	18,972	-10,989	24,09	273-1500	0,92	0,22
Hidrocarbonetos aromáticos								
Benzeno	C ₆ H ₆	-8,650	11,578	-7,540	18,54	273-1500	0,34	0,20
Tolueno	C ₇ H ₈	-8,213	13,357	-8,230	19,20	273-1500	0,29	0,18
Etil benzeno	C ₈ H ₁₀	-8,398	15,935	-10,003	23,95	273-1500	0,34	0,19
Estireno	C ₈ H ₈	-5,968	14,354	-9,150	22,03	273-1500	0,37	0,23
Cumeno	C ₉ H ₁₂	-9,452	18,686	-11,869	28,80	273-1500	0,36	0,17
Gases de combustão (intervalo pequeno)								
Nitrogénio	N ₂	6,903	-0,03753	0,1930	-0,6861	273-1800	0,59	0,34
Oxigénio	O ₂	6,085	0,3631	-0,1709	0,3133	273-1800	1,19	0,28
Ar		6,713	0,04697	0,1147	-0,4696	273-1800	0,72	0,33
Hidrogénio	H ₂	6,952	-0,04576	0,09563	-0,2079	273-1800	1,01	0,26
Monóxido de carbono	CO	6,726	0,04001	0,1283	-0,5307	273-1800	0,89	0,37
Dióxido de carbono	CO ₂	5,316	1,4285	-0,8362	1,784	273-1800	0,67	0,22
Vapor de água	H ₂ O	7,700	0,04594	0,2521	-0,8587	273-1800	0,53	0,24
Gases de combustão (intervalo grande)								
Nitrogénio	N ₂	6,529	0,1488	-0,02271	--	273-3800	2,05	0,72
Oxigénio	O ₂	6,732	0,1505	-0,01791	--	273-3800	3,24	1,20
Ar	H ₂	6,557	0,1477	-0,02148	--	273-3800	1,64	0,70
Hidrogénio	CO ₂	6,424	0,1039	-0,007804	--	273-3800	2,14	0,79
Dióxido de carbono	CO ₂	Veja nota no fundo da página*				273-3800	2,65	0,54
Monóxido de carbono	CO	6,480	0,1566	-0,02387	--	273-3800	1,86	1,01
Vapor de água	H ₂ O	6,970	0,3464	-0,04833	--	273-3800	2,03	0,66
Compostos sulfurados								
Enxofre	S ₂	6,499	0,5298	-0,3888	0,9520	273-1800	0,99	0,38
Dióxido de enxofre	SO ₂	6,157	1,384	-0,9103	2,057	273-1800	0,45	0,24
Trióxido de enxofre	SO ₃	3,918	3,483	-2,675	7,744	273-1800	0,29	0,13
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	7,070	0,3128	0,1364	-0,7867	273-1800	0,74	0,37
Disulfureto de carbono	CS ₂	7,390	1,489	-1,096	2,760	273-1800	0,76	0,47
Sulfureto de carbonilo	COS	6,222	1,536	-1,058	2,560	273-1800	0,94	0,49

Figura B.5.1: Parâmetros para o cálculo de calores específicos molares de gases [72]

Temperature		Viscosity [(Pa·s) 10 ³ , (kg/m·s) 10 ³ , or cp]	Temperature		Viscosity [(Pa·s) 10 ³ , (kg/m·s) 10 ³ , or cp]	Temperature		Heat Capacity, c _p		Temperature		Heat Capacity, c _p	
K	°C		K	°C		°C	K	cal/g·°C	kJ/kg·K	°C	K	cal/g·°C	kJ/kg·K
273.15	0	1.7921	323.15	50	0.5494	0	273.15	1.0080	4.220	50	323.15	0.9992	4.183
275.15	2	1.6728	325.15	52	0.5315	10	283.15	1.0019	4.195	60	333.15	1.0001	4.187
277.15	4	1.5674	327.15	54	0.5146	20	293.15	0.9993	4.185	70	343.15	1.0013	4.192
279.15	6	1.4728	329.15	56	0.4985	25	298.15	0.9989	4.182	80	353.15	1.0029	4.199
281.15	8	1.3860	331.15	58	0.4832	30	303.15	0.9987	4.181	90	363.15	1.0050	4.208
283.15	10	1.3077	333.15	60	0.4688	40	313.15	0.9987	4.181	100	373.15	1.0076	4.219
285.15	12	1.2363	335.15	62	0.4550								
287.15	14	1.1709	337.15	64	0.4418	Temperature		Density		Temperature		Density	
289.15	16	1.1111	339.15	66	0.4293	K		g/cm ³		K		g/cm ³	
291.15	18	1.0559	341.15	68	0.4174	°C		kg/m ³		°C		kg/m ³	
293.15	20	1.0050	343.15	70	0.4061	273.15	0	0.99987	999.87	323.15	50	0.98807	988.07
293.35	20.2	1.0000	345.15	72	0.3952	277.15	4	1.00000	1000.00	333.15	60	0.98324	983.24
295.15	22	0.9579	347.15	74	0.3849	283.15	10	0.99973	999.73	343.15	70	0.97781	977.81
297.15	24	0.9142	349.15	76	0.3750	293.15	20	0.99823	998.23	353.15	80	0.97183	971.83
298.15	25	0.8937	351.15	78	0.3655	298.15	25	0.99708	997.08	363.15	90	0.96534	965.34
299.15	26	0.8737	353.15	80	0.3565	303.15	30	0.99568	995.68	373.15	100	0.95838	958.38
301.15	28	0.8360	355.15	82	0.3478	313.15	40	0.99225	992.25				
303.15	30	0.8007	357.15	84	0.3395	Temperature		Thermal Conductivity					
305.15	32	0.7679	359.15	86	0.3315	°C		°F		K		W·m ⁻¹ ·K	
307.15	34	0.7371	361.15	88	0.3239	°C		°F		K		Btu·h ⁻¹ ·ft ⁻¹ ·°F	
309.15	36	0.7085	363.15	90	0.3165	0	32	273.15	0.329	0.569			
311.15	38	0.6814	365.15	92	0.3095	37.8	100	311.0	0.363	0.628			
313.15	40	0.6560	367.15	94	0.3027	93.3	200	366.5	0.393	0.680			
315.15	42	0.6321	369.15	96	0.2962	148.9	300	422.1	0.395	0.684			
317.15	44	0.6097	371.15	98	0.2899	215.6	420	588.8	0.376	0.651			
319.15	46	0.5883	373.15	100	0.2838	326.7	620	599.9	0.275	0.476			
321.15	48	0.5683											

Figura B.5.2: Propriedades físicas da água [64]

Hot Side Fluid										
$Q/\Delta T$ (W/K)	Cold Side Fluid	Parameter	Low- Pressure Gas (1 bar)	High- Pressure Gas (20 bar)	Process Water	Low- Viscosity Organic Fluid	High- Viscosity Liquid	Condensing Steam	Condensing Hydrocarbon	Condensing Hydrocarbon with Inert Gas
1,000	Low-pressure gas (1 bar)	U [W/(m ² · K)]	55	93	102	99	63	107	100	86
		C [£/(W/K)]	4.36	3.76	3.43	3.54	4.29	3.27	3.50	3.14
	High-pressure gas (20 bar)	U [W/(m ² · K)]	93	300	429	375	120	530	388	240
		C [£/(W/K)]	3.76	1.70	2.45	2.80	2.91	1.99	2.70	2.12
	Treated cooling water	U [W/(m ² · K)]	105	484	938	714	142	1607	764	345
		C [£/(W/K)]	3.33	2.17	1.12	1.47	2.46	0.65	1.37	3.04
	Low-viscosity organic liquid ^a	U [W/(m ² · K)]	99	375	600	500	130	818	524	286
		C [£/(W/K)]	3.54	2.8	1.75	2.1	2.69	1.28	2.00	1.78
	High-viscosity liquid ^b	U [W/(m ² · K)]	68	138	161	153	82	173	155	214
		C [£/(W/K)]	3.97	2.54	3.16	3.33	3.29	2.94	3.28	2.82
	Boiling water	U [W/(m ² · K)]	105	467	875	677	140	1432	722	336
		C [£/(W/K)]	3.33	2.25	1.20	1.55	2.50	0.73	1.45	3.13
	Boiling organic liquid ^c	U [W/(m ² · K)]	99	375	600	500	130	818	524	286
		C [£/(W/K)]	3.53	2.8	1.75	2.1	2.69	1.28	2.00	1.78
5,000	Low-pressure gas (1 bar)	U [W/(m ² · K)]	55	93	102	99	63	107	100	86
		C [£/(W/K)]	1.42	1.25	1.14	1.17	1.49	1.08	1.16	1.21
	High-pressure gas (20 bar)	U [W/(m ² · K)]	93	300	429	375	120	530	388	240
		C [£/(W/K)]	1.25	0.8	0.63	0.72	1.12	0.66	0.70	0.77
	Treated cooling water	U [W/(m ² · K)]	105	484	938	720	142	1607	764	345
		C [£/(W/K)]	1.10	0.72	0.54	0.71	0.94	0.32	0.67	0.78
	Low-viscosity organic liquid ^a	U [W/(m ² · K)]	99	375	600	500	130	818	524	286
		C [£/(W/K)]	1.17	0.72	0.58	0.70	1.03	0.62	0.67	0.84
	High-viscosity liquid ^b	U [W/(m ² · K)]	68	138	161	153	82	173	155	124
		C [£/(W/K)]	1.38	0.97	0.83	0.88	1.27	0.77	0.864	1.08
	Boiling water	U [W/(m ² · K)]	105	467	875	677	140	1432	722	336
		C [£/(W/K)]	1.10	0.75	0.58	0.52	0.96	0.36	0.70	0.803
	Boiling organic liquid ^c	U [W/(m ² · K)]	99	375	600	500	130	818	524	286
		C [£/(W/K)]	1.17	0.72	0.58	0.70	1.03	0.62	0.67	0.84

Figura B.5.3: Valores típicos de coeficientes globais de transferência de calor [77]